

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS CONJUGADOS ELECTROACTIVOS
NANOCOMPUESTOS

Presentado por

Danny de Jesús Illera Perozo

Un Trabajo de Tesis entregado como requerimiento parcial para obtener el título de Magíster en
Ingeniería Mecánica

Director: Humberto Arturo Gómez Vega

Departamento de Ingeniería Mecánica

Universidad del Norte

2014

AGRADECIMIENTOS

En especial al ingeniero Humberto Arturo Gómez Vega por la confianza brindada, así como por su constante dedicación, apoyo y orientación durante el desarrollo de esta investigación y el curso de mis estudios de postgrado.

A la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) y en especial al Instituto para la Investigación y la Innovación en Ciencia y en Tecnología de Materiales (INCITEMA) junto a los profesores Enrique Vera López, Yaneth Pineda Triana, Carlos Moreno Tellez y Wilson Roza Nuñez por su invaluable colaboración durante parte de las etapas de experimentación.

Al Centro Integrado de Materiales y Manufactura (CIMM) de la Universidad del Norte, en especial a la ingeniera Marlén López Becerra y al asistente de laboratorios Luis Ruiz Florez, por estar siempre dispuestos a colaborar durante el desarrollo del presente trabajo.

Al profesor Julio Mass Varela del Departamento de Física y al ingeniero Jaime Torres Salcedo del Departamento de Ingeniería Mecánica, ambos pertenecientes a la Universidad del Norte, por ser partícipes del proceso de evaluación y aprobación.

Esta tesis de maestría fue financiada a través del proyecto del Área Estratégica en Energía de la Universidad del Norte titulado “Desarrollo de películas con inteligencia óptica para su aplicación en vidrios expuestos a la radiación solar, orientadas a la reducción en el consumo de energía”.

CONTENIDO

1.	Introducción	8
1.1.	Contexto General del Tema de Investigación	8
1.2.	Estado Actual del Tema de Investigación	9
1.2.1.	Nanoestructuras y Polímeros Nanocompuestos	9
1.2.2.	Polímeros Conjugados Electroactivos y sus Nanocompuestos	12
2.	Motivación Experimental.....	17
3.	Objetivos	19
	General	19
	Específicos	19
4.	Marco Teórico	20
4.1.	Polímeros Conjugados Electroactivos.....	20
4.1.	Nanoestructuras Derivadas del Carbono	24
4.1.1.	Grafeno.....	24
4.1.2.	Nanodiamante por Detonación.....	26
4.2.	Polímeros Conjugados Electroactivos Nanocompuestos	28
4.2.1.	Introducción	28
4.2.2.	Métodos de Síntesis.....	30
4.3.	Técnicas de Caracterización Polímeros Nanocompuestos	32
4.3.1.	Microscopía Electrónica: SEM y TEM.....	32
4.3.2.	Análisis Espectroscópicos: FTIR y Raman	35
4.3.3.	Caracterización Térmica.....	39
4.3.4.	Análisis Electroquímicos: Voltametría Cíclica	41

5.	Metodología Experimental.....	44
5.1.	MÉtodo Experimental	44
5.2.	Reactivos y Equipos	45
6.	Síntesis	49
6.1.	Selección Parámetros de Reacción.....	49
6.1.1.	Tipo y Concentración del Agente Oxidante	50
6.1.2.	Temperatura del Medio de Reacción.....	50
6.1.3.	Medio de Reacción.....	50
6.2.	Procedimiento de Síntesis	52
7.	Caracterización.....	56
7.1.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	56
7.2.	Espectroscopia de Infrarrojos.....	56
7.3.	Análisis Térmicos.....	57
7.4.	Voltametría Cíclica	57
8.	Análisis de Resultados	59
8.1.	Análisis Espectroscópicos	59
8.2.	Análisis Térmicos.....	62
8.3.	Resultados microscopía.....	68
8.4.	Evaluación Comportamiento Electroquímico	70
9.	Conclusiones	79
10.	Trabajos Futuros.....	80
11.	Referencias.....	81

LISTADO DE ILUSTRACIONES

Fig. 1-1 Métodos de Síntesis polímeros conjugados electroactivos-nanocompuestos	13
Fig. 4-1 Estructura Química de la Anilina	21
Fig. 4-2 Estados de la Polianilina.....	22
Fig. 4-3 Procesos redox en películas delgadas de polímeros conjugados electroactivos	23
Fig. 4-4 Grafeno como bloque constitutivo de otras nanoestructuras derivadas del carbono	24
Fig. 4-5 Formación de Grafeno a partir de Óxido de Grafito y Reducción Térmica	26
Fig. 4-6 Proceso de Formación de las Nanopartículas de Diamante	27
Fig. 4-7 Grupos funcionales típicamente encontrados en la superficie de nanopartículas de diamante por detonación	27
Fig. 4-8 Componentes de un material compuesto	29
Fig. 4-9 Área Superficial por Volumen vs. Dimensión Característica.....	29
Fig. 4-10 Efecto del Haz de Electrones en la muestra.....	32
Fig. 4-11 Comparación Microscopía SEM y TEM	33
Fig. 4-12 Interacción entre la radiación electromagnética y la materia	35
Fig. 4-13 Estados energéticos posibles de una molécula al interactuar con radiación electromagnética	36
Fig. 4-14 Configuración sistema de tres electrodos	42
Fig. 4-15 Parámetros y Resultados de un Experimento de Voltametría Cíclica	42
Fig. 6-1 Parámetros de Síntesis Polimerización <i>in situ</i>	49
Fig. 6-2 Arreglo de equipos para la síntesis de los nanocompuestos	52
Fig. 6-3 Precipitado y deposición de la polianilina en el medio de reacción	53
Fig. 6-4 Esquema Proceso de Síntesis Nanocompuestos	55
Fig. 8-1 Resultados de los Análisis por FTIR	60
Fig. 8-2 Grupos funcionales detectados en el análisis por FTIR.....	61
Fig. 8-2 Resultados TGA Fig. 8-3 Gases expedidos de la cámara durante la etapa de degradación del polímero	62
Fig. 8-4 Temperatura al Inicio de la Descomposición	63
Fig. 8-5 Resultados DSC.....	65

Fig. 8-6 Temperatura Pico de la Reacción de Entrecruzamiento	66
Fig. 8-7 Reacción de Entrecruzamiento del polímero Polianilina.....	67
Fig. 8-8 Resultados Microscopía Electrónica de Barrido Polianilina	68
Fig. 8-9 Resultados Microscopía Electrónica de Barrido P-5%ND-0%G	68
Fig. 8-10Resultados Microscopía Electrónica de Barrido P-0%ND-20%G	69
Fig. 8-11Resultados Microscopía Electrónica de Barrido P-5%ND-10%G	69
Fig. 8-12 Formación del Catión Anilina en soluciones ácidas ($\text{pH} < 4.6$) (a), atracción electrostática del Catión Anilina en la superficie del Grafeno (b) y Nanodiamante (c).....	70
Fig. 8-13 Resultados de Cronoamperometría para una muestra 20%G – 10%ND	72
Fig. 8-14 Resultados de Voltametría Cíclica – Corrida 1	73
Fig. 8-15 Resultados de Voltametría Cíclica – Corrida 2	74
Fig. 8-16 Procesos Voltametría Cíclica.....	75
Fig. 8-17 Resultado de Voltametría Cíclica para la Polianilina Prístina.....	76
Fig. 8-19 Comparación de los resultados de Voltametría Cíclica (200 mV/s) para diferentes muestras.....	78

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1-1 Propiedades de los Nanotubos de Carbono y Grafeno.....	11
Tabla 4-1 Propiedades Grafeno.....	24
Tabla 4-2 Métodos de Síntesis Grafeno	25
Tabla 4-3 Geometrías típicas de los aditivos.....	28
Tabla 4-4 Resultados e información suministrada: Microscopía Electrónica de Barrido	34
Tabla 4-5 Resultados e información suministrada: Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR).....	38
Tabla 4-6 Resultados e información suministrada: Calorimetría de Barrido Diferencial y Termogravimetría.....	40
Tabla 5-1 Codificación Muestras	44
Tabla 5-2 Equipos	47
Tabla 5-3 Reactivos.....	48
Tabla 6-1 Productos de Polimerización de la Anilina para diferentes medios de reacción.....	51
Tabla 6-2 Residuos del proceso de filtrado	54
Tabla 6-3 Residuos del proceso de filtrado después de la etapa de <i>deprotonado</i>	54
Tabla 8-1 Asignación Picos Espectros FTIR	59
Tabla8-2 Temperatura al Inicio de la Descomposición.....	63
Tabla 8-3 ANOVA Temperatura al Inicio de la Descomposición	64
Tabla 8-4 ANOVA Temperatura Pico de Entrecruzamiento	67
Tabla 8-5 Reacción RedoxFerricianuro de Potasio y Parámetros del Ensayo de Cronoamperometría	71

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONTEXTO GENERAL DEL TEMA DE INVESTIGACIÓN

La incorporación de material nanoparticulado (con al menos una dimensión inferior a los 100nm) a una matriz polimérica ha demostrado afectar de forma significativa las propiedades del material base con incluso adiciones inferiores al 5% en peso [Hussain *et al.* 2006]. Los materiales obtenidos por estas mezclas se conocen como Polímeros Nanocompuestos. Sus propiedades van más allá de una simple suma ponderada de las propiedades de los materiales precursores, de tal forma que al controlar las dimensiones, forma y naturaleza química de los nanoaditivos así como el nivel de interacción de los mismos con el material de la matriz, se pueden desarrollar materiales con mejores e incluso nuevas prestaciones que no se logran con los materiales precursores por separado. Lo anterior, se le suma el atractivo hecho de poder mantener las ventajas tecnológicas que ofrecen los polímeros como materiales de ingeniería, principalmente en términos de costo y procesamiento. Con un mercado que se estima en 9 Billones de Dólares para 2025 [Pfaendner 2010], el interés por dichos materiales ha crecido de forma acelerada desde principios de la década de los 90.

Si el material que conforma la matriz tiene por sí mismo propiedades interesantes que resaltan entre el conjunto de materiales de ingeniería, las posibles prestaciones de los nanocompuestos resultantes pueden acrecentarse significativamente. Este es el caso de los Polímeros Conjugados Electroactivos, una clase relativamente nueva de polímeros con el particular atractivo de pertenecer a un reducido grupo de materiales con la capacidad de cambiar sus propiedades (eléctricas, magnéticas, ópticas, entre otras) por medio de procesos reversibles, activados por estímulos de naturaleza eléctrica, química, electroquímica, entre otros [Wallace *et al.* 2008, Inzelt 2012]. Lo anterior, sumado a las prestaciones características de los materiales poliméricos, ha estimulado múltiples investigaciones en torno a la aplicación de estos materiales en componentes electrónicos, baterías, capacitores electroquímicos, celdas fotovoltaicas, celdas de combustible, dispositivos electrocrómicos, sensores y biosensores, sistemas de protección frente a la corrosión de metales, músculos artificiales, entre otras [Wallace *et al.* 2008, Inzelt 2012].

A pesar de las atractivas prestaciones ofrecidas por dichos polímeros nanocompuestos frente a otros materiales de ingeniería, sólo se puede identificar un reducido número de materiales que se han aplicado nivel industrial y comercial [Hussain *et al.* 2006], frente al gran conjunto de nanocompuestos producto de las múltiples combinaciones posibles de nanoaditivo y matriz. Lo anterior se debe principalmente al hecho de que para lograr un efecto significativo de los nanoaditivos, se debe lograr una distribución homogénea y evitar la aglomeración de los mismos, así como asegurar un nivel de interacción con el material de la matriz. En muchos casos, dichos requerimientos se logran por medio de procesos relativamente sofisticados, que le restan el atractivo tecnológico asociado con el procesamiento característico de los polímeros y por ende se afecta negativamente el costo del producto final. Otro aspecto a resaltar obedece al nanoaditivo en sí, debido a que a pesar de que se requiera en pequeñas cantidades, en algunos casos su síntesis resulta significativamente costosa, lo cual repercute de forma directa en el atractivo comercial del polímero nanocompuesto a pesar de las propiedades interesantes que se puedan obtener.

1.2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA DE INVESTIGACIÓN

1.2.1. NANOESTRUCTURAS Y POLÍMEROS NANOCOMPUESTOS

A pesar del significativo número de nanomateriales así como polímeros disponibles, la mayoría de las actividades de investigación básica y aplicada en torno a los nanocompuestos se centran al uso de silicatos y nanotubos de carbono como aditivos en polímeros convencionales de ingeniería, tales como ABS, PMMA, PP, PS, PE, EP, PA, entre otros [Hussain *et al.* 2006, Paul & Robeson 2008, Spitalsky *et al.* 2010]. El interés por los silicatos, y en particular por los nanocompuestos poliméricos, nace principalmente por los trabajos de Okada *et al.* Para Toyota Motor Corporation en el desarrollo de un híbrido nano-arcilla/Nylon-6 [Okada *et al.* 1988]. En su trabajo, una adición de sólo el 4.2% en peso de la nano-arcilla, permite un aumento en la resistencia a tensión del polímero

del 49%, un incremento del módulo de Young del 106% y un aumento de la Temperatura de Deflexión por Calor del 146%. La compañía empezó a comercializar el material como cubierta para las correas de distribución, seguido del uso por parte de Mitsubishi como cubierta en motores de inyección. A la fecha otras compañías automotrices han desarrollado nanocompuestos similares basados en otros polímeros como matriz: Nanoarcilla/Poliolefina para puertas del modelo Chevrolet Impala, Nanoarcilla/Polipropileno para el respaldo de los asientos del modelo Honda Acura y Nanoarcilla/Nylon-12 para líneas de combustible desarrollado por el Grupo UBE.

Previo a los trabajos de Okada *et al.* se habían reportado algunos trabajos respecto a la síntesis y caracterización nanocompuestos similares, sin embargo, ninguno logra los niveles de mejora en las propiedades reportados por el grupo japonés. Según el grupo, la clave de la mejora se debe a la significativa área de contacto entre el aditivo y la matriz, debido a una buena dispersión de la nanoarcilla, así como la formación de enlaces iónicos entre el compuesto inorgánico y el polímero [Okada *et al.* 1995]. Lo anterior fue logrado a partir del desarrollo de un proceso de síntesis denominado polimerización *in situ*: la polimerización del monómero en presencia del nanoaditivo. Siguiendo estos resultados, otro método de especial interés desarrollado poco después es Fundir-Mezclar: mezclar el polímero junto con el nanoaditivo y elevar la temperatura de la mezcla por encima de la temperatura de transición vítrea o de fundición del polímero [Vaia *et al.* 1993]. Ambos métodos son de interés debido a su facilidad de escalarse a nivel industrial, sin embargo, se obtienen mejores resultados por medio de la polimerización *in situ*. Un punto clave a resaltar obedece al hecho de que sólo se obtiene buenos resultados si el aditivo es modificado o tratado típicamente con aminoácidos así como sales de fosfonio o amonio para mejorar la dispersión y compatibilidad del aditivo con el polímero [Pavlidou & Papaspyrides 2008]. A la fecha, los silicatos y las poliamidas conforman los nanocompuestos aplicados a nivel comercial buscados por sus propiedades mecánicas. Sin embargo, la mejora en dichas propiedades por la adición de silicatos (~4.0% en peso) es inferior a la lograda con otros aditivos convencionales como las fibras de carbono y vidrio (~50.0% en peso).

A parte de los silicatos, los nanotubos de carbono son la nanoestructura derivada del Carbono más estudiada hasta el momento como aditivos para fabricar diferentes nanocompuestos poliméricos [Spitalsky *et al.* 2010]. El principal interés en este nanoaditivo obedece a su combinación interesante de propiedades (Tabla 1). Debido a fuertes interacciones Van der Waals entre los nanotubos, los métodos de síntesis para estos nanocompuestos involucran diferentes estrategias como sonicación, calandrado, molienda, agitado y extrusión para mejorar la dispersión en el

polímero [Ma *et al.* 2010]. Adicionalmente, para mejorar tanto la dispersión como la interacción entre el aditivo y el polímero, otras estrategias como la funcionalización de los nanotubos, el uso de surfactantes y recubrimiento con polímeros han sido estudiadas [Ma *et al.* 2010, Sahoo *et al.* 2010]. Como apreciación global, los nanocompuestos obtenidos por medio de polimerización *in situ* con una bajo contenido de nanotubos funcionalizados ofrecen los mejores resultados, afectando positivamente las propiedades mecánicas y térmicas principalmente [Velasco-Santos *et al.* 2003, Fukushima *et al.* 2004, Kang *et al.* 2006, Jin *et al.* 2007].

Con el aislamiento de las primeras láminas de Grafeno a partir de grafito en 2004 y la medición de sus particulares propiedades [Novoselov *et al.* 2004], se ha generado un interés reciente en este material como nanoaditivo [Kim *et al.* 2010, Potts *et al.* 2011]. Desde un punto de vista práctico, se puede considerar a una lámina de Grafeno como un Nanotubo “desenrollado”, razón por la cual comparten propiedades similares (Tabla 1). De hecho, así como los Nanotubos, el Grafeno tiene una fuerte tendencia a formar aglomeraciones, con la ventaja de que no se tiene que lidiar con en “enlazamiento” que se genera entre los nanotubos por su característica geometría. El principal problema tanto para el Grafeno como para los Nanotubos de Carbono, es poder obtenerlos por un proceso de síntesis que permita conseguir al mismo tiempo un material de alta calidad, en grandes cantidades y sobre todo, a un costo razonable. Sin embargo la síntesis de Grafeno promete ser mucho más económica que la síntesis de Nanotubos de Carbono, a pesar que en la actualidad el costo es similar [Geim & Novoselov 2007].

Tabla 1-1 Propiedades de los Nanotubos de Carbono y Grafeno

Propiedad	Nanotubos de Carbono	Grafeno
Módulo de Young	1 TPa (SWCN) 0.3-1 TPa (MWCN)	1TPa
Resistencia Última	50-500 GPa (SWCN) 10-60 GPa (MWCN)	130GPa
Conductividad Térmica	6000 W/mK (SWCN) 2000 W/mK (MWCN)	5000W/mK
Conductividad Eléctrica	1850 S/cm	6000S/cm
Área Superficial	10-20 m ² /g	2630m ² /g

En la mayoría de los reportes en la literatura se observa la tendencia de sintetizar (por métodos como Fundir-Mezclar, Disolver-Mezclar, Polimerización *in situ*, entre otros) los nanocompuestos

poliméricos inicialmente usando nanoláminas de Óxido de Grafito como el aditivo. El material obtenido se expone a un agente reductor con el objeto de convertir las nanoláminas de Óxido de Grafito en nanoláminas de Grafeno. El principal atractivo por este método se debe al hecho de que obtener Grafeno a partir de Óxido de Grafito es uno de los procesos de menor costo disponibles, que a su vez tiene la posibilidad de escalar a nivel industrial [Kim *et al.* 2010, Potts *et al.* 2011]. Además, la razón por la cual se sintetizan inicialmente los materiales en presencia del Óxido de Grafito, y no en presencia del Óxido de Grafito Reducido, se debe a que en la superficie de este material típicamente se encuentran presentes diferentes grupos funcionales (hidroxilo, alquilo, carboxilo, acilo y carbonilo) que permiten no solo aumentar el chance de posibles interacciones con el polímero, además se facilita la dispersión del nanoaditivo en un medio acuoso [Kim *et al.* 2010, Potts *et al.* 2011]. Sin embargo, se reporta que las propiedades del Óxido de Grafito Reducido suelen ser inferiores a las del Grafeno “Prístino” debido a la inclusión de defectos puntuales en la estructura durante la oxidación [Gómez-Navarro *et al.* 2007]. Además, durante la etapa de reducción puede que no se logre reducir todo el Óxido de Grafito e incluso se puede afectar al polímero que conforma la matriz o la interacción inicialmente creada con el aditivo.

1.2.2.POLÍMEROS CONJUGADOS ELECTROACTIVOS Y SUS NANOCOMPUESTOS

Las actividades de investigación concernientes a los polímeros conjugados electroactivos se dedican casi exclusivamente a la Polianilina, el Polipirrol, el Politiofeno, así como sus derivados. A parte de la electroactividad característica de este grupo, el hecho de que puedan sintetizarse a partir de monómeros comerciales y relativamente económicos, así como su estabilidad frente a las condiciones atmosféricas; demuestran ser las principales razones por su interés [Wallace *et al.* 2008, Inzelt 2012]. El tema central de las investigaciones gira en torno a solucionar los problemas específicos que enfrentan estos polímeros para diferentes aplicaciones en particular. Para aquellos casos en el cual la electroactividad del material es la propiedad clave, se puede concluir que se busca en común controlar y optimizar la cinética de los procesos de transporte electrónico e iónico en películas delgadas, así como la estabilidad del material al someterse a un número considerable de

ciclos de conversión entre diferentes estados. Las estrategias llevadas a cabo para cumplir con lo anterior involucran en alguna medida la nano-estructuración del material: ya sea por medio de la síntesis de polímeros en forma de nanotubos, nanofibras, nanoesferas, entre otros; así como la síntesis de polímeros nanocompuestos [Jang 2006, Pecher *et al.* 2010, Long *et al.* 2011, Lu *et al.* 2011]. La síntesis de dichos materiales en forma de nanoestructuras permite mejorar la cinética de los procesos de transporte, pero típicamente no se logra una mejora significativa de la estabilidad [Long *et al.* 2011]. Por su parte, la adición de material nanoparticulado demuestra que se puede impactar positivamente tanto la estabilidad como la morfología supramolecular del compuesto resultante.

Los nanoaditivos principalmente estudiados para la síntesis de polímeros conjugados electroactivos-nanocompuestos se pueden discriminar en tres grupos: metales, óxidos metálicos y nanoestructuras de carbono. Se reportan múltiples procesos de síntesis (Fig. 1-1), aunque métodos como Fundir-Mezclar no suele ser una alternativa viable debido a la infusibilidad de característica de estos materiales.

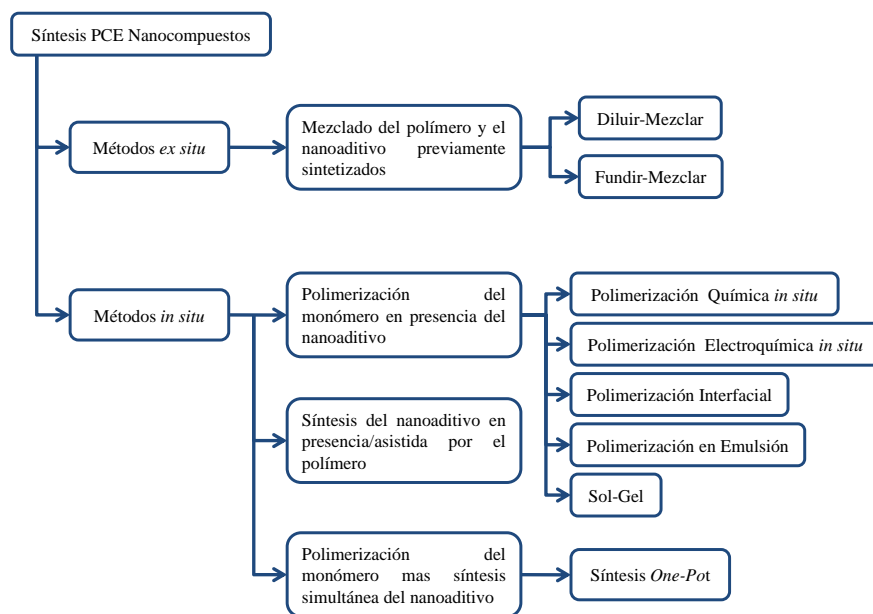


Fig. 1-1 Métodos de Síntesis polímeros conjugados electroactivos-nanocompuestos

Las nanopartículas metálicas más estudiadas para su incorporación en los polímeros conjugados se centran principalmente en metales nobles como Au, Ag, Pt, Pd y Cu [Hatchett & Josowicz 2008, Ćirić-Marjanović 2013, Stejskal 2013]. El principal objeto de dicha incorporación es mejorar el desempeño de las partículas como catalizadores para electrocatálisis y electroanálisis. En este contexto, la función principal del polímero conjugado es de servir de “canal conductor” de las nanopartículas dispersadas para aumentar el área superficial disponible. Sin embargo el papel del polímero conjugado es más importante, debido a que muchas reacciones de electro-oxidación requieren de un catalizador que pueda experimentar reacciones redox en un medio con una alta acidez. A pesar de que bajo los diferentes métodos de síntesis planteados (Fig. 1-1) se confirma la incorporación de los nanoaditivos en el polímero por técnicas como espectroscopia o microscopía, la sinergia entre la matriz y el aditivo demuestra ser marginal al estudiar los resultados de las mediciones de conductividad o estabilidad térmica del material resultante [Afzal *et al.* 2009a y 2009b, Gupta *et al.* 2010].

Los óxidos metálicos preferidos son TiO_2 , SnO_2 , ZnO , V_2O_5 , MnO_2 , IrO y RuO_2 [Elzanowska *et al.* 2008, Nabid *et al.* 2008, Rao & Vijayan 2008, Hu 2009, Liu 2009, Lai *et al.* 2010, Ni *et al.* 2010]. Este grupo de aditivos son atractivos principalmente debido a las reacciones redox que pueden manifestar bajo ciertas condiciones. Dichas reacciones pueden ser utilizadas en conjunto con las reacciones redox que experimentan los polímeros conjugados electroactivos para aumentar la capacidad de almacenamiento de carga del material resultante en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía; o pueden aprovecharse para mejorar la *sensibilidad* de nanocompuestos frente a ciertas especies en aplicaciones relacionadas con sensores. Nanopartículas como RuO_2/IrO son especialmente atractivas debido a su sobresaliente actividad redox, sin embargo, su costo es un factor crítico debido a que son productos de la industria del Platino. La mayoría de los resultados revelan que el uso de aditivos sin modificación previa ofrece una mejora limitada debido tanto a la interacción pobre como a la fuerte tendencia a la aglomeración [Song *et al.* 2007, Liu 2008, Khan *et al.* 2010, Durmus *et al.* 2011]. Para combatir los problemas anteriores se han propuesto diferentes estrategias como el uso de surfactantes, la encapsulación de las nanopartículas por medio de síntesis sol-gel o polimerización por emulsión, así como la adición de grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas que permitan la formación de un enlace covalente con el polímero o que promuevan el inicio de la polimerización en la superficie [Li *et al.* 2006, Mao *et al.* 2006, Yavuz & Gök 2007, Chen *et al.* 2010, Katoch *et al.* 2012].

Sin embargo, a pesar de la tendencia general de los resultados, ocurre un hecho interesante con ciertas nanoestructuras del carbono. Se ha demostrado que existe una interacción especial entre los Nanotubos de Carbono y Polímeros Conjugados derivados de aminas aromáticas, como la Anilina, sin la intervención de surfactantes o la funcionalización del aditivo:

- Los Nanotubos de Carbono (Monocapa) son solubles Anilina con una concentración de hasta 8mg/ml [Sun *et al.* 2001].
- Interacción selectiva entre los anillos quinonas y Nanotubos de Carbono (Multicapa) para compuestos sintetizados por medio de la polimerización química del monómero en presencia del nanoaditivo [Cochet *et al.* 2001].
- Dopado de la Polianilina por los Nanotubos de Carbono (Multicapa) para compuestos sintetizados por medio de la polimerización química del monómero en presencia del nanoaditivo [Zengin *et al.* 2002].
- Formación de un complejo de transferencia de carga entre la Polianilina y los Nanotubos de Carbono (Monocapa) sintetizados por medio de la polimerización electroquímica del monómero en presencia del nanoaditivo [Huang *et al.* 2003].

Debido a similitudes entre la estructura química de los Nanotubos de Carbono y el Grafeno, también se ha manifestado la existencia de cierta interacción especial durante la polimerización *in situ* entre este material y los Polímeros Conjugados derivados de aminas aromáticas sin la intervención de surfactantes o la funcionalización del aditivo: atracciones electrostáticas, enlace por puente de hidrógeno, interacciones π - π , *dopado* [Yan *et al.* 2010, Gómez *et al.* 2011, Li *et al.* 2011]. Sin embargo, la tendencia general sigue en sintetizar los nanocompuestos con Óxido de Grafito en presencia de diferentes surfactantes y su posterior reducción [Bai *et al.* 2009, Wang *et al.* 2009, Wang *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2010, Kumar *et al.* 2012].

Entre las nanoestructuras de carbono disponibles se cuenta con el llamado Nanodiamante por Detonación (ND), producido por primera vez por la Unión Soviética en 1960, pero prácticamente oculto para el resto del mundo hasta finales de 1980. Como su nombre lo indica, el Nanodiamante por Detonación se obtiene a partir de la detonación controlada de diferentes explosivos. El proceso anterior se puede realizar a gran escala, y resulta significativamente económico debido a la necesidad de muchos fabricantes de explosivos de cumplir con la disposición final de productos “vencidos”. De los contados resultados de la incorporación de nanopartículas de diamante en polianilina, se pueden resaltar los siguientes resultados:

- Gómez *et al.* sintetizaron nanocompuestos PANI-ND por medio la polimerización química de la anilina en presencia de diferentes cantidades de ND [Gómez *et al.* 2010]. La incorporación del aditivo no afectó las características electroquímicas de los componentes, por su parte permite operar con un rango de potencial más amplio.
- Kovalenko *et al.* evaluaron el comportamiento electroquímico de diferentes nanocompuestos de PANI obtenidos por la polimerización química de la anilina en presencia de ND estudiando diferentes condiciones del aditivo: sin tratamiento, purificado y recocido [Kovalenko *et al.* 2010]. La incorporación del aditivo por el método estudiado no afectó el comportamiento electroactivo del polímero, por el contrario, se aprecia una mejora significativa en la estabilidad electroquímica con resultados superiores para el ND sin tratamiento.
- Tamburri *et al.* sintetizaron nanocompuestos PANI-ND con estructura fibrilar por medio la polimerización *in situ* de la anilina en presencia de ND y Dodecilsulfato Sódico como surfactante [Tamburri *et al.* 2012]. La caracterización del material demuestra que la inclusión de las nanopartículas de diamante no afectan de forma significativa la conductividad electrónica del material. Por su parte, el Nanodiamante le otorga una mejora sustancial en la estabilidad térmica del polímero base.

2. MOTIVACIÓN EXPERIMENTAL

La revisión de la literatura revela que la incorporación de material nano-dimensionado en una matriz constituida por un polímero conjugado permite modificar el comportamiento electroactivo (comportamiento redox) del material resultante respecto a los constituyentes, al impactar la cinética de los procesos de transporte y transferencia de carga, así como la estabilidad del material frente a ciclos repetidos de oxidación-reducción. Estas características de desempeño constituyen las principales barreras para la comercialización de estos materiales en múltiples aplicaciones, con especial énfasis en aquellas relacionadas con almacenamiento y conversión de energía.

Se ha observado que no toda combinación posible entre matriz/aditivo resulta en materiales con propiedades mejoradas respecto a los constituyentes. Lo anterior implica que se debe seguir un procedimiento cuidadoso en la selección de la matriz, los aditivos y especialmente, el método de síntesis del nanocompuesto. Además, el contenido de aditivo demuestra ser uno de los parámetros clave para ajustar las propiedades finales de los nanocompuestos. Sin embargo, la mayoría de los estudios reportados se concentran en una proporción en particular aditivo/matriz.

La polianilina demuestra ser la opción preferida principalmente por su menor costo en comparación con otros polímeros conjugados, estabilidad frente a condiciones ambientales normales y, en especial, debido a su diverso comportamiento redox. Entre los posibles nanoaditivos probados, las nanoestructuras derivadas del carbono con una estructura hibridizada sp^2 , tales como los nanotubos o el grafeno, permiten impactar significativamente las propiedades del material a bajas proporciones, incluso por métodos de síntesis relativamente sencillos como polimerización *in situ*. Se acepta que las similitudes *químicas*, como la presencia de un sistema conjugado extendido tanto en la matriz y los nanoaditivos descritos, son responsables de la particular interacción.

Las nanopartículas de diamante, y en particular, las nanopartículas de diamante obtenidas por detonación, es un material prometedor tanto por su bajo costo en comparación con su equivalente macroscópico como por la manifestación de nuevas propiedades. Sin embargo, el material ha sido poco estudiado en comparación con los nanotubos o el grafeno, a pesar de que los resultados muestran una mejora significativa en la estabilidad del nanocompuesto resultante frente a ciclos repetidos de oxidación-reducción.

Por estos motivos, resulta interesante:

- Ejecutar la síntesis de nanocompuestos polianilina/grafeno/nanodiamante por medio de polimerización *in situ*.
- Estudiar el efecto de diferentes proporciones de nanoaditivos adicionado en el material matriz.
- Llevar a cabo la caracterización de los materiales resultantes por medio de estudios morfológicos, estructurales, térmicos así como electroquímicos para ofrecer una explicación del efecto de los nanoaditivos y la matriz en el nanocompuesto obtenido.

La síntesis de compuestos polianilina/grafeno/nanodiamante por medio de un proceso de polimerización *in situ* promete obtener un material nanoestructurado, que retenga y/o mejore las características electroquímicas del polímero base, así como ofrecer una mejora en su estabilidad térmica y electroquímica.

3. OBJETIVOS

GENERAL

- Sintetizar y Caracterizar Nanocompuestos basados en la Polianilina a partir de Nanoláminas de Grafeno y Nanopartículas de Diamante.

ESPECÍFICOS

- Determinar el Procedimiento Experimental necesario para llevar a cabo la síntesis del material.
- Sintetizar nanocompuestos basados en polianilina con la adición de nanoláminas de grafeno y nanopartículas de diamante.
- Determinar las técnicas de caracterización necesarias para evaluar el desempeño nanocompuesto obtenido.
- Caracterizar la estructura interna, morfología, comportamiento térmico y electroquímico del material sintetizado.
- Evaluar el comportamiento electroquímico del material sintetizado.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. POLÍMEROS CONJUGADOS ELECTROACTIVOS

Por conjugación se entiende a la interacción entre los orbitales p de un grupo de átomos unidos por enlaces σ intermedios [McNaught & Wilkinson 1997]. Como consecuencia, un sistema conjugado se refiere a una entidad molecular caracterizada por la presencia de dicha interacción. Los llamados polímeros conjugados se caracterizan en particular por la presencia de un sistema conjugado extendido a lo largo de toda la cadena.

Hacia finales de la década de los 70, se genera un interés considerable por los polímeros conjugados tras la publicación de un artículo en el cual se describen los descubrimientos de Alan MacDiarmid, Alan Heeger y Hideki Shirakawa al trabajar en la síntesis del Poliacetileno. Los resultados demostraron que películas delgadas de este polímero pueden adquirir el carácter de conductor electrónico ($\sim 10^3$ S/cm) de forma permanente por medio de un proceso conocido como dopaje [Shirakawa *et al.* 1977]. Siguiendo los descubrimientos con el Poliacetileno, otros polímeros con una estructura conjugada reportaron altas conductividades al someterse a procesos similares de dopaje: polianilina, polipirrol, politiofeno, poli(p -fenileno) y poli(p -fenilenovinileno). Hasta mediados de la década de los 80 aproximadamente, el interés general de los estudios era la conductividad eléctrica que podían lograr los polímeros. Estos materiales se perfilaban como candidatos idóneos para reemplazar el cobre como conductor debido a su baja densidad y costo, comparado con el metal. Sin embargo, problemas asociados con la estabilidad y la solubilidad de los polímeros en muchos solventes comunes utilizados a nivel industrial, así como valores de conductividades inferiores a las del cobre, poco a poco fueron reduciendo el interés por estos materiales en esta aplicación.

Entre 1985-1995, se reportaron avances en torno a la solubilidad de los polímeros conjugados, en particular de la polianilina: síntesis de Polianilina Auto-Dopada [Yue *et al.* 1991] y Polianilina dopada con Ácidos Sulfónicos [Cao *et al.* 1992, Cao *et al.* 1993]. En este mismo periodo, el interés también se centra en las características semiconductoras de los polímeros conjugados no dopados

para aplicaciones como diodos emisores de luz, transistores de efecto de campo y celdas fotovoltaicas. Sin embargo, el principal interés por los polímeros conjugados pronto se centró en torno a la naturaleza dinámica que pueden manifestar muchas de sus propiedades al aplicarse un estímulo de naturaleza eléctrica (comportamiento electroactivo). Por lo tanto, se exploró su aplicación en dispositivos como baterías [Novák *et al.* 1997], capacitores electroquímicos [Rudge *et al.* 1994], músculos artificiales [Baughman 1996], entre otros.

Entre el conjunto de los polímeros conjugados estudiados desde los 70, la Polianilina, el Politiofeno y el Polipirrol, así como sus derivados, son los más estudiados debido a su relativa estabilidad y conductividad electrónica superiores, entre otros PIC. Desde un punto de vista económico, la Polianilina se puede considerar superior debido a que el monómero precursor, la anilina, es menos costoso que el tiofeno o pirrol. La anilina es un compuesto químico en el cual un átomo de hidrógeno de una molécula de amoníaco se ha reemplazado por un grupo fenilo [Fig. 4-1 a]; por lo tanto, se clasifica como una amina primaria. Sin embargo, a diferencia de otras aminas primarias, el par de electrones libres del átomo de nitrógeno interactúa con los enlaces π entre los átomos de carbono del anillo, formándose un traslape de orbitales p_z a lo largo de la molécula [Fig. 4-1 b].

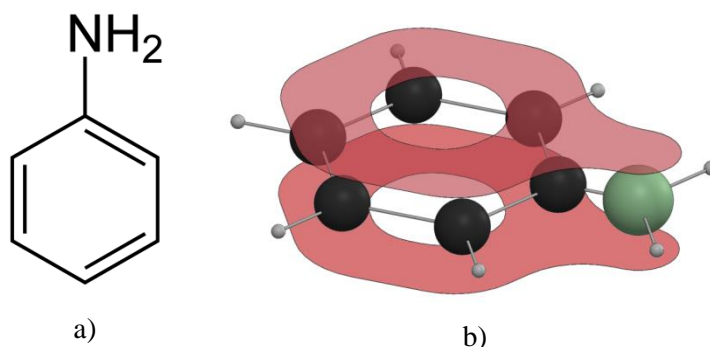


Fig. 4-1 Estructura Química de la Anilina

Una característica fundamental de los Polímeros Conjugados Electroactivos es la habilidad de cambiar sus propiedades por lo menos entre dos estados bien definidos mediante procesos reversibles. Típicamente, estos cambios involucran reacciones oxidación/reducción en el polímero, estimuladas por medios químicos o electroquímicos. La Polianilina guarda un lugar especial entre estos polímeros debido a que esta conversión entre ciertos estados también puede ocurrir debido al pH de la solución a la cual se puede encontrar expuesto el polímero, sin la manifestación de procesos de oxidación/reducción.

En el caso más general, dicho cambio se estimula por una diferencia de potencial definida entre los electrodos de una celda electroquímica. El polímero se encuentra en forma de película delgada, depositado en un sustrato conductor; por ende constituyendo un electrodo modificado químicamente. Dicho arreglo es sumergido en una solución electrolítica que no contiene especies electroactivas. La película polimérica se constituye tanto por fases cristalinas como amorfas y se encuentra adherida al sustrato típicamente por adsorción.

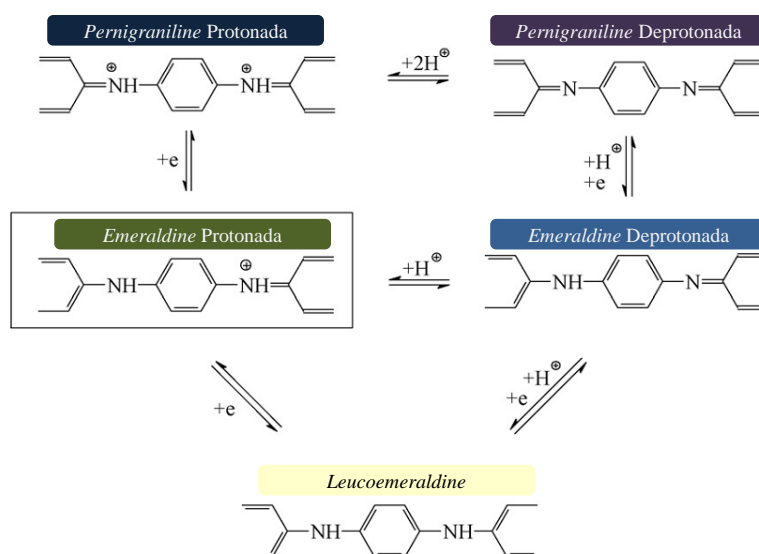


Fig. 4-2 Estados de la Polianilina

En el caso particular de la Polianilina, es aceptado la existencia de al menos 5 estados que, como se ha comentado anteriormente, dependen no sólo del nivel de oxidación del polímero, sino de el pH de la solución a la cual se encuentre expuesto [Fig. 4-2]. En el estado de *Leucoemeraldine Salt* el polímero se encuentra totalmente reducido. Cuando se aplica una diferencia de potencial determinada, las cadenas empiezan a sufrir una reacción de oxidación y se registra un flujo neto de corriente en la celda a medida que dichos electrones removidos son transferidos en la interfase sustrato/película. La presencia de una carga positiva neta en las cadenas a medida que son oxidadas, promueve el flujo de iones del electrolito a la película para contrarrestar dicha carga, y por ende, manteniendo la electroneutralidad de la película. Debido a que los iones se encuentran solvatados en el electrolito, durante su introducción a la película pueden llevar consigo moléculas del solvente [Fig. 4-3].

Debido al ingreso de iones y moléculas del solvente en la película, ésta sufre cambios volumétricos por expansión/contracción dependiendo de la dirección de la reacción [Fig. 4-3]. Dependiendo del nivel de interacción entre las cadenas, estos cambios pueden implicar deformaciones elásticas reversibles o cambios irreversibles (por ejemplo, disolución y por ende degradación de la película); además se pueden presentar dimerización, formación de pares iónicos y entrecruzamiento [Inzelt 2012].

Para explicar la naturaleza de los procesos de transporte electrónico a lo largo de la cadena, es altamente aceptado que resulta de la introducción de polarones en la cadena de la Polianilina. Un polarón es una cuasipartícula que consiste en un electrón y en el correspondiente campo de polarización. En esta estructura, un catión radical de un átomo de nitrógeno actúa como un *Hueco*, siendo estos los portadores de carga en la Polianilina. Frente a la influencia de un campo eléctrico, los electrones de los átomos de nitrógeno neutros adyacentes saltan a dicho *Hueco*, formándose ahora un catión radical en el átomo del cual proceden [Bhadra *et al.* 2009]. Lo anterior sólo explica la conductividad electrónica a lo largo de una cadena polimérica, sin embargo, debido a la naturaleza finita de las cadenas, el mecanismo de transporte electrónico es diferente entre las cadenas y es el proceso que limita la tasa de transporte.

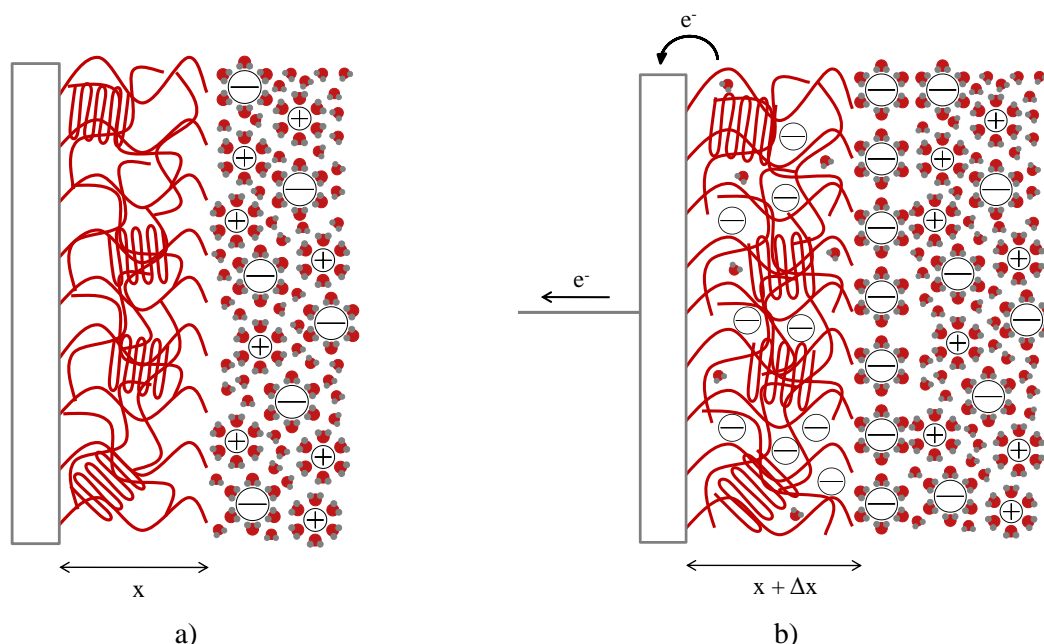


Fig. 4-3 Procesos redox en películas delgadas de polímeros conjugados electroactivos

4.1. NANOESTRUCTURAS DERIVADAS DEL CARBONO

4.1.1. GRAFENO

El Grafeno consiste en una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 arreglados en una estructura de panal bidimensional. Se considera el bloque estructural básico de otras formas del carbono como el grafito, los nanotubos de carbono y fullerenos [Fig. 4-4]; aunque estos alótropos no se sintetizan a partir de Grafeno. La existencia aislada de este alótropo del carbono no se creía posible hasta que en 2004 se logró aislar Grafeno a partir de grafito [Novoselov *et al.* 2004]. Desde entonces, el interés por este material ha crecido de forma exponencial debido a su combinación particular de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, entre otras [Tabla 4-1]; las cuales superan considerablemente los valores del conjunto de materiales de ingeniería conocidos.

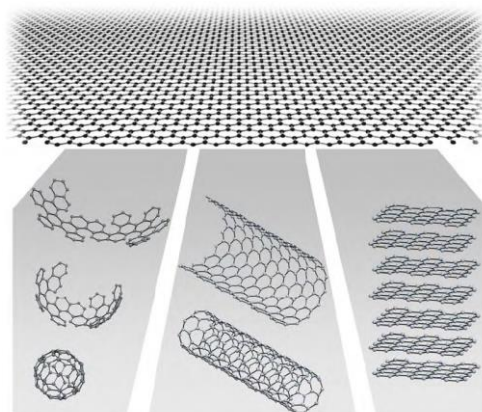


Fig. 4-4 Grafeno como bloque constitutivo de otras nanoestructuras derivadas del carbono [Tomado de Geim & Novoselov 2007]

Propiedad	Grafeno
Módulo de Young	1TPa
Resistencia Última	130GPa
Conductividad Térmica	5000W/mK
Conductividad Eléctrica	6000S/cm
Área Superficial	2630m ² /g

Tabla 4-1 Propiedades Grafeno

En la literatura se reporta un número considerable de rutas de síntesis para el Grafeno diferentes al proceso utilizado por Novoselov *et al.* [Novoselov *et al.*2004]. Estos procesos se diferencian principalmente por el nivel de defectos estructurales que inducen en el material obtenido, así como la aplicabilidad a escala industrial que permita producir grandes cantidades de Grafeno a bajo costo.

Método Síntesis	Grafeno Alta Calidad	Costo Proceso	Cantidad Material Producido
Deposición Química de Vapor	✓	↑	↓
Crecimiento Epitaxial en SiC	✓	↑	↓
Conversión Química			
Reducción de CO			
Descarga por Arco	✗		↓
Desenrollado Nanotubos de Carbono		↑	
Escisión Micromecánica	✓	↓	↓
Disolución de Grafito en Ácidos Fuertes	✓	↑	↑
Funcionalización Electroquímica Grafito	✓	↑	
Sonicación de Grafito	✓	↓	↓
Reducción Térmica Óxido Grafito	✗	↓	↑
Reducción Química Óxido Grafito	✗	↓	↑

Tabla 4-2 Métodos de Síntesis Grafeno

Entre los diferentes métodos reportados para la síntesis del Grafeno, aquellos que involucran la exfoliación y posterior reducción del óxido de grafito se proyectan como los candidatos más atractivos para la producción del material a gran escala. En un procedimiento típico, el óxido de grafito se prepara por medio de la oxidación de grafito con KMnO_4 como agente oxidante en la presencia de H_2SO_4 (Método de Hummer). La reacción aumenta el espaciamiento entre las láminas debido a la introducción de grupos funcionales derivados del oxígeno en las superficies de las mismas (Intercalación). Para obtener el grafeno, se debe exfoliar el óxido de grafito así como someterlo a una reacción de reducción que se puede realizar por vía química o térmica. La reducción térmica del óxido de grafito involucra la exposición del material a una temperatura de alrededor de 1000°C en una atmósfera inerte. La alta temperatura promueve la formación de dióxido de carbono entre las láminas derivado de los grupos funcionales en la superficie del material. La exfoliación de las láminas ocurre entonces por la presión generada entre las láminas producto de la expansión del gas.

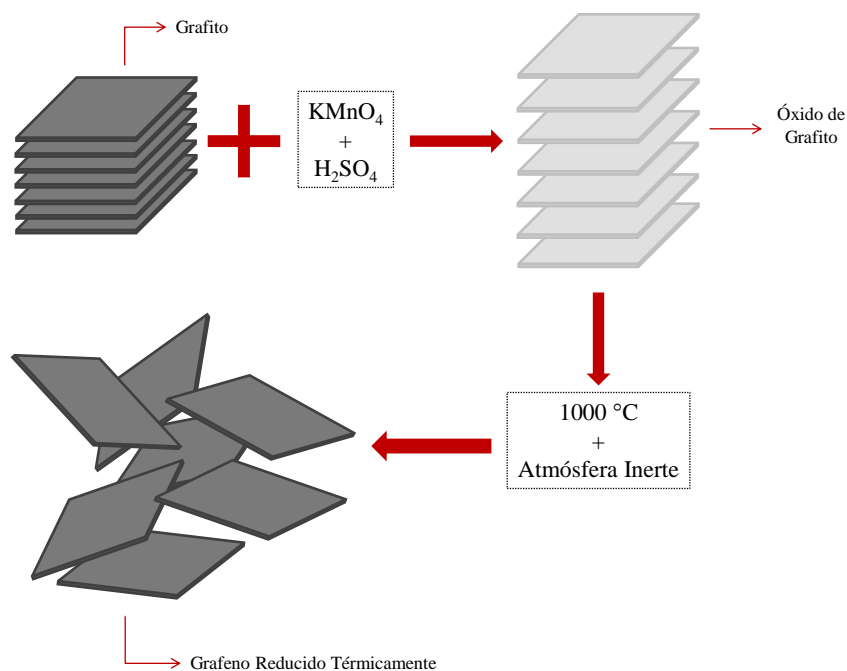


Fig. 4-5 Formación de Grafeno a partir de Óxido de Grafito y Reducción Térmica

4.1.2. NANODIAMANTE POR DETONACIÓN

El Nanodiamante por Detonación o *Ultradispersed Nanodiamond* (UDD) se obtiene mediante la detonación de mezclas de explosivos con composición $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$ en una cámara con una atmósfera deficiente de oxígeno. La formación se debe a que la onda de choque de la explosión ofrece una región termodinámicamente estable para la formación del diamante como fase del carbono, con una presión superior a 10GPa y una temperatura superior a 3000K. A medida que la presión y temperatura descienden desde el punto A en la Fig. 4-6, los átomos de carbono se agrupan en nanopartículas de diamante. Cuando la presión se reduce por debajo de la línea de equilibrio entre las fases de diamante y grafito, las nanopartículas de diamante se envuelven en carbono depositado en forma de grafito. El producto obtenido por la explosión, consiste típicamente en un 75% en UDD con un tamaño promedio de 4nm, el cual se separa típicamente al diluir los demás componentes en ácido nítrico a alta presión y temperatura [Dolmatov 2001].

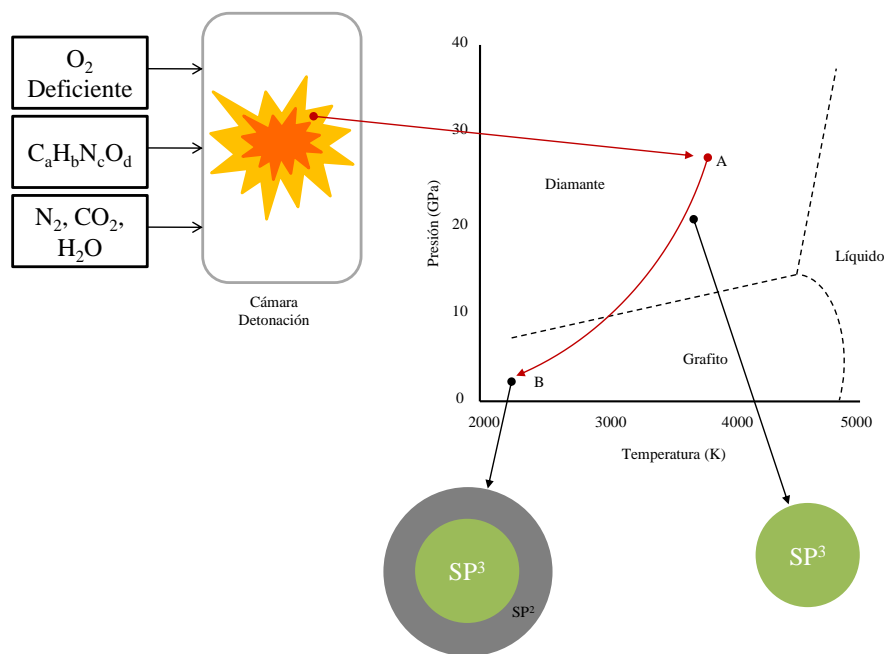


Fig. 4-6 Proceso de Formación de las Nanopartículas de Diamante

La superficie de este material se caracteriza por la presencia de diferentes grupos funcionales (carboxilo, hidroxilo, acilo, lactonas, cetonas, etc.), debido tanto a la reacción de las partículas recién formadas en la cámara con el medio justo después de la explosión, así como por el uso de ácidos minerales concentrados durante la purificación del material [Fig. 4-7].

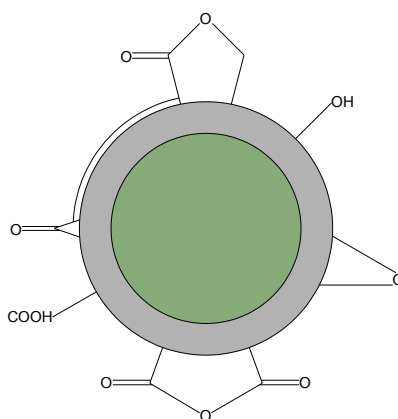


Fig. 4-7 Grupos funcionales típicamente encontrados en la superficie de nanopartículas de diamante por detonación

4.2. POLÍMEROS CONJUGADOS ELECTROACTIVOS NANOCOMPUESTOS

4.2.1. INTRODUCCIÓN

Se entiende por material compuesto al producto de la mezcla de dos o más materiales para formar un sistema con propiedades diferentes a la de los materiales precursores, pero que retiene la estructura química individual de los mismos. Entre las múltiples configuraciones posibles producto de la mezcla de dos o más materiales consideradas como compuesto, el presente trabajo se centra en el caso en el cual un material llamado aditivo/refuerzo, se encuentra disperso de forma discreta en un material llamado matriz [Fig. 4-8]. Las propiedades del material resultante se encuentran dictadas tanto por el nivel de dispersión del aditivo en la matriz así como por la naturaleza de la interacción existente entre estos a lo largo del área interfase. Los aditivos se suelen clasificar dependiendo de su geometría como partículas, fibras o láminas [Tabla 4-3].

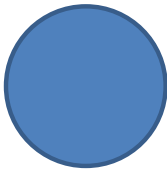


Partículas (3D)	Láminas (2D)	Fibras (1D)
 $\frac{\text{Área Superficial}}{\text{Volumen}} = \frac{6}{D}$	 $\frac{\text{Área Superficial}}{\text{Volumen}} = \frac{2}{t}$	 $\frac{\text{Área Superficial}}{\text{Volumen}} = \frac{4}{D}$

Tabla 4-3 Geometrías típicas de los aditivos

En el caso en el cual la matriz consiste en un material polimérico y el aditivo posee por lo menos una dimensión inferior a los 100nm, el material resultante se refiere en específico como un nanocompuesto de matriz polimérica [Winey & Vaia 2007]. Los nanocompuestos resultantes poseen propiedades especiales debidos tanto al incremento significativo en el área superficial por volumen de aditivo, así como los efectos debido a la naturaleza nanométrica del aditivo sí [Winey & Vaia 2007].

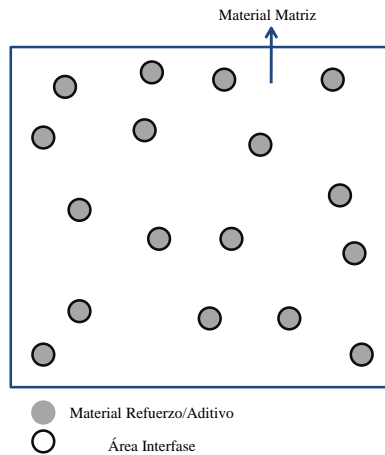


Fig. 4-8 Componentes de un material compuesto

A medida que la dimensión característica de las diferentes geometrías de los aditivos disminuye por debajo de los 100nm, se aprecia un incremento significativo en la relación Área Superficial por Volumen de aditivo [Fig. 4-9]. Debido a que las propiedades del nanocompuesto resultante dependerán en gran parte de la naturaleza de la interacción entre aditivo y matriz a lo largo del área interfase; con un contenido relativamente bajo de aditivo se logra, en principio, un compuesto con propiedades significativamente diferentes a la de los materiales precursores.

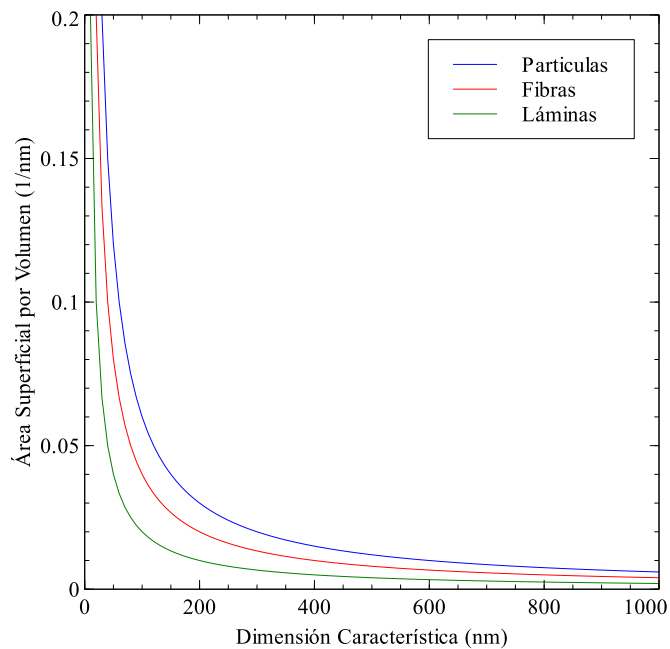


Fig. 4-9 Área Superficial por Volumen vs. Dimensión Característica

Los nanomateriales se encuentran entre la escala atómica y la micro/macro escala, en tal medida que frecuentemente las propiedades de los mismos son un intermedio entre el sólido macroscópico correspondiente y los átomos/moléculas que lo constituyen. Ciertas propiedades de los nanomateriales pueden incluso regirse por las leyes de la mecánica cuántica, como es el caso de los llamados Puntos Cuánticos: partículas semiconductoras cuya diferencia de energía entre la banda de conducción y de valencia varía con el tamaño de la partícula [Burda *et al.* 2003]. Otros materiales como el nanodiamante poseen propiedades similares dependientes del tamaño de la partícula [Mochalin *et al.* 2012].

4.2.2.MÉTODOS DE SÍNTESIS

Polimerización *in situ*

El método de polimerización *in situ* involucra la mezcla previa del nanoaditivo con el monómero de interés para luego proceder con la reacción de polimerización en presencia del aditivo. La reacción se puede iniciar por medios químicos o electroquímicos. El proceso típicamente se lleva a cabo en fase líquida, por lo cual es común agregar a la mezcla del monómero + aditivo algún tipo de agente surfactante para mejorar la dispersión del nanoaditivo. Además, la reacción se suele acompañar de algún medio mecánico de dispersión como agitación o ultrasonido.

Polimerización Interfacial

En la polimerización Interfacial, la reacción ocurre en la interfaz entre dos fases líquidas inmiscibles. El monómero típicamente se disuelve en un solvente orgánico mientras que el agente oxidante se disuelve en una disolución acuosa. El nanoaditivo se suele disolver en cualquiera de las dos fases. El producto de la polimerización se deposita como una tercera fase inmiscible entre las dos fases iniciales. La polimerización interfacial se puede considerar un caso especial de la polimerización *in situ* debido a que el monómero es oxidado en presencia del aditivo.

Fundir-Mezclar

El aditivo y el polímero, por lo general en forma de pellets, son mezclados bajo condiciones de alta temperatura y alto cizallamiento. Para el proceso, la temperatura debe ser lo suficientemente

elevada para que el polímero se encuentre en un estado viscoso. Lo anterior implica que la estructura molecular del polímero no debe ser entrecruzada.

Disolver-Mezclar

En este método el polímero, previamente sintetizado, es disuelto en una solución coloidal del aditivo. La mezcla suele homogeneizarse con ayuda de algún medio mecánico como agitación. Una vez homogeneizada la mezcla, el polímero es precipitado, con ayuda de un no-solvente, de tal forma que en el proceso el aditivo sea encapsulado.

Auto-Ensamblaje

El auto-ensamblaje hace referencia a un proceso en el cual el polímero y el aditivo interactúan una vez mezclados de forma *espontánea* para formar estructuras supramoleculares tipo núcleo-coraza. La organización ocurre por interacciones no covalentes (Dipolo-Dipolo, Puente de Hidrógeno, π - π , etc.) entre el polímero y el aditivo.

Estrategias para mejorar la dispersión, disminuir la aglomeración y mejorar la interacción entre el aditivo y la matriz:

- Funcionalización del Aditivo y Recubrimiento del Aditivo con una Capa Polimérica [Lu *et al.* 2006, Chen *et al.* 2010, Kumar *et al.* 2013].
- Irradiación Ultrasónica [Lu *et al.* 2006, Umare *et al.* 2010].
- Surfactantes [Deng *et al.* 2003, Ding *et al.* 2008, Umare *et al.* 2010].
- Polimerización *in situ*. Este método de polimerización por si se puede considerar como un medio de dispersión de los aditivos debido a que se ha demostrado que en muchos casos el monómero es adsorbido en la superficie de los mismos [Cochet *et al.* 2001, Gómez *et al.* 2010, Gómez *et al.* 2011, Li *et al.* 2011, Huang *et al.* 2012, Li *et al.* 2012].
- Síntesis Sol-Gel [Katoch *et al.* 2012].

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN POLÍMEROS NANOCOMPUESTOS

4.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM Y TEM

La microscopía electrónica, a diferencia de la microscopía óptica, utiliza electrones para formar una imagen de una muestra determinada. En un microscopio electrónico típico, los electrones son acelerados en alto vacío por una diferencia de potencial entre dos placas comúnmente referidas como ánodo y cátodo [Goldstein *et al.* 1981]. La energía suministrada a los electrones por el campo eléctrico es suficiente alta como para ionizar la materia que se interponga en el camino de los mismos, de tal forma que al interactuar este *haz* de electrones con la materia, se generan una serie de *señales secundarias* [Fig. 4-10], las cuales son aprovechadas de forma diferente por las técnicas SEM y TEM. En la Microscopía Electrónica de Barrido, se genera la imagen a partir de los Electrones Secundarios o los Electrones Retrodispersados. Por su parte, en la Microscopía Electrónica por Transmisión se utilizan los Electrones Dispersados Elástica o Inelásticamente.

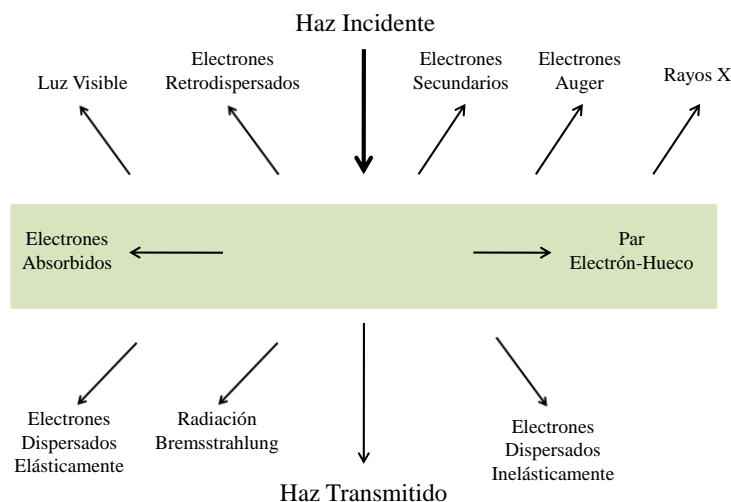


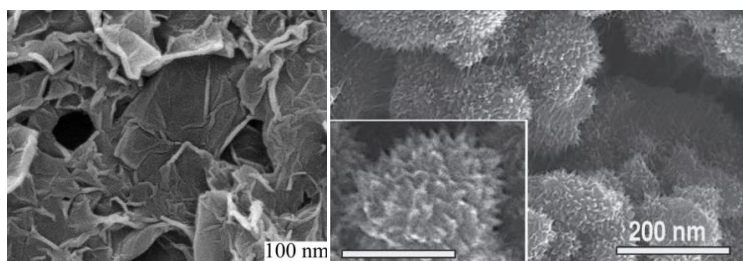
Fig. 4-10 Efecto del Haz de Electrones en la muestra

Debido a que cada técnica utiliza un medio diferente para generar la imagen, el arreglo físico del equipo, los parámetros de operación, los requerimientos que debe tener de la muestra así como la información que suministra la imagen; es diferente en cada caso.

Características	TEM	SEM
Voltaje Max. Operación (kV)	100-300	30kV
Resolución Máxima	~0.2nm	1nm-10nm
Requerimientos Especiales Especimen	Espesor: 10nm-1 μ m	El material debe ser conductor o en su defecto, recubrirse con una capa delgada (10-20nm) de un material conductor.

Fig. 4-11 Comparación Microscopía SEM y TEM

Resultados e Información Suministrada: Microscopía Electrónica de Barrido



(a)

(b)

Resultados de microscopía electrónica de barrido para compuestos PANI-G [Li *et al.* 2012] (a) y PANI-ND [Kovalenko *et al.* 2010] (b)

Información Suministrada	Descripción
Estructura Supramolecular	La imagen obtenida permite determinar si la estructura supramolecular del nanocompuesto resultante es de tipo esférica, tubular, fibrilar, entre otras nano/meso estructuras posibles. Así mismo se pueden determinar las dimensiones promedio de dichas estructuras.
Nivel de Dispersión de los Aditivos	A partir de la imagen se puede tener un indicador cualitativo del nivel de dispersión de los aditivos al detectar o no la presencia de aglomeraciones, regiones con diferente concentración, entre otros.
Interacción Matriz/Aditivo	A partir de la imagen se puede determinar si el polímero se encuentra depositado o no en la superficie de los aditivos, lo cual en caso de ser positivo es un indicador de que la superficie de los aditivos sirve como punto de inicio (nucleación heterogénea) de la formación de las cadenas. Por lo tanto, se puede acumular evidencia que permita concluir que existe algún tipo de interacción entre la matriz y el aditivo bajo el método de síntesis propuesto.

Tabla 4-4 Resultados e información suministrada: Microscopía Electrónica de Barrido

4.3.2. ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS: FTIR Y RAMAN

La espectroscopia estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Cuando los fotones interactúan con la materia, estos pueden ser *absorbidos*, *dispersados* o simplemente *movilizarse* directamente a través de ella sin ningún efecto [Fig. 4-12]. Si la energía de un fotón incidente corresponde con la diferencia energética entre un estado fundamental y un estado excitado de una molécula, el fotón es absorbido y la molécula es promovida al estado de energía excitado. Este efecto es utilizado por la Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) al medir la radiación incidente *perdida* al ser absorbida por la molécula. La Espectroscopia Raman por su parte, mide la dispersión de los fotones al interactuar con las moléculas, analizando la luz recolectada a cierto ángulo de incidencia respecto al haz emitido. Si bien existe una diferencia en la forma como la energía del fotón es transmitida a la molécula, ambas técnicas estudian modos de vibración inducidos por dicho fotón.

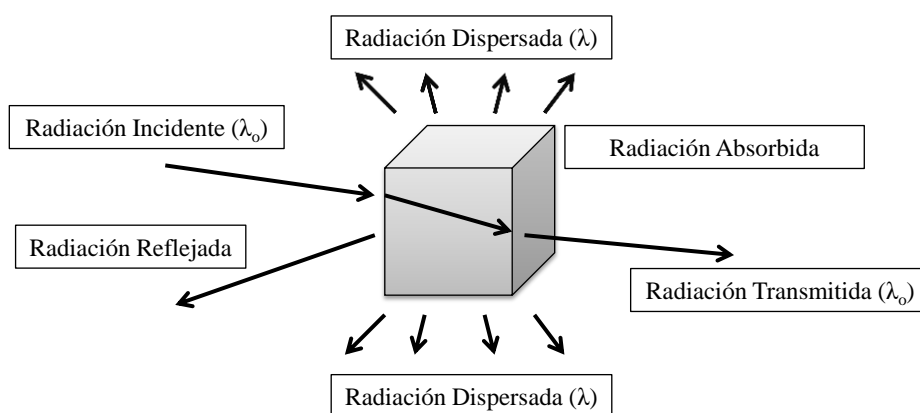


Fig. 4-12 Interacción entre la radiación electromagnética y la materia

La Espectroscopia Raman e Infrarroja son en cierto modo técnicas complementarias debido a que la Espectroscopia Raman es efectiva al detectar modos de vibración simétricos de grupos no polares mientras que la Espectroscopia Infrarroja es efectiva frente a modos de vibración asimétricos de grupos polares. La espectroscopia FTIR y Raman se diferencian además en la forma en que la radiación electromagnética es empleada en la prueba. En la Espectroscopia Infrarroja, la muestra es irradiada en un rango de frecuencias que involucra el espectro infrarrojo de la radiación electromagnética. La absorción de los fotones cuya energía corresponda con la promoción de una molécula a un estado de vibración particular se determina al detectar la *perdida* de los mismos en el

haz después de pasar por la muestra. A diferencia, la Espectroscopia Raman utiliza un haz con una sola frecuencia y es la radiación dispersada por el material la que se detecta, de modo que no se requiere que la energía de los fotones incidentes sea igual a la diferencia de energía entre un estado fundamental y un estado excitado de una molécula.

Cuando la radiación incidente es dispersada por una molécula, la *nube* electrónica se polariza por el haz incidente, creándose un estado *virtual* en la molécula. Sin embargo, este estado no es estable, y la molécula puede *saltar* hacia otro estado más estable emitiendo un fotón. Cuando sólo hay polarización de la *nube* electrónica en juego, la longitud de onda del fotón emitido es ligeramente diferente a la del fotón incidente, debido a la masa del electrón. En este caso, el fenómeno es conocido como dispersión de Rayleigh. Si además de dicha polarización, la radiación incidente causa movimiento nuclear, el fotón emitido por la molécula se diferencia del fotón incidente por una cantidad de energía igual a la diferencia entre dos estados de vibración de la molécula. A una temperatura determinada, las diferentes moléculas que conforman un material en particular poseen diferentes estados de energía, siguiendo una distribución tipo Boltzman. Dependiendo del estado energético inicial de la molécula (m o n , en la Fig. 4-13), la dispersión que puede manifestarse ser del tipo Stokes o Anti-Stokes. A temperatura ambiente, la dispersión Anti-Stokes es significativamente más débil que la dispersión Stokes. En la Espectroscopia Raman, típicamente se mide la dispersión Stokes manifestada por el material de interés.

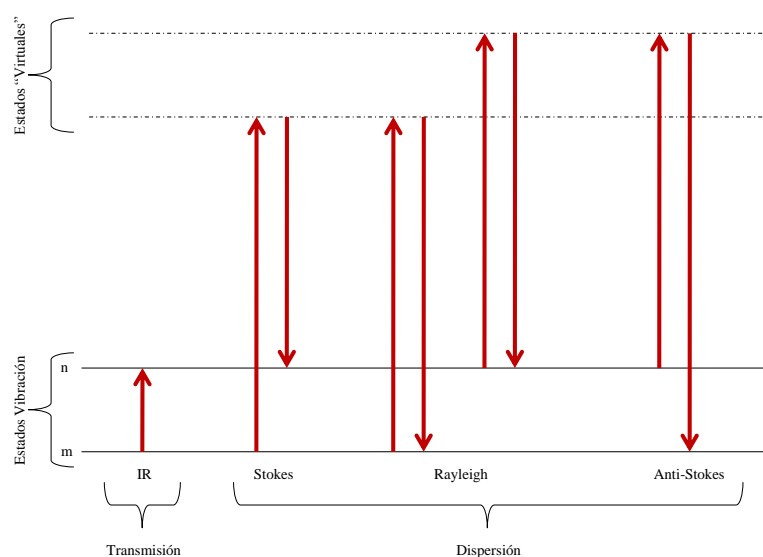
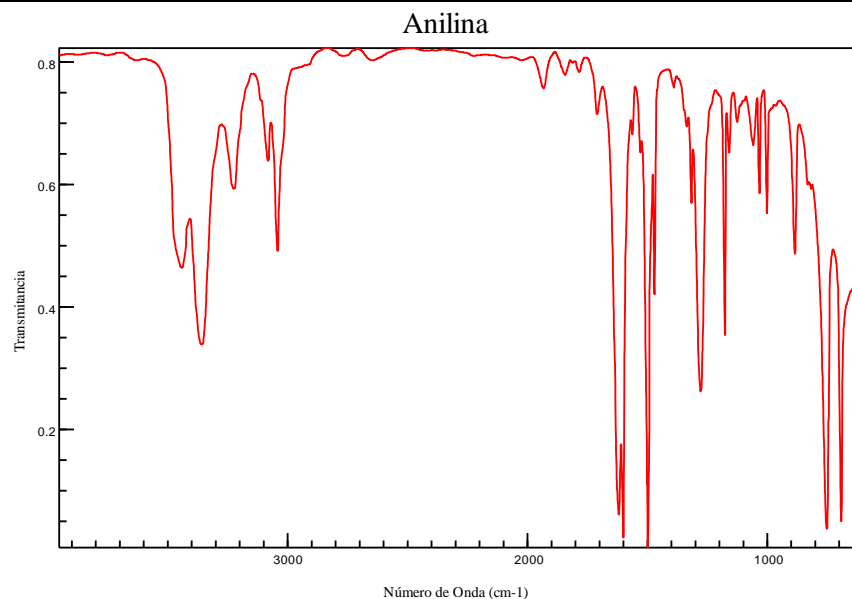


Fig. 4-13 Estados energéticos posibles de una molécula al interactuar con radiación electromagnética

Las posiciones de los picos en un espectro se correlacionan con la estructura molecular del material bajo análisis. Por esta razón, al comparar los espectros infrarrojos de los nanocompuestos con los correspondientes al polímero base y los nanoaditivo, se puede determinar la naturaleza y el nivel de interacción entre los constituyentes del nanocompuesto, analizando las diferencias en la posición, intensidad relativa y ancho de los picos así como la eventual aparición de nuevos picos.

Resultados e Información Suministrada: Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)



[Tomado de NIST Chemistry Webbook]

Información Suministrada	Descripción
Indicador de la Formación del Polímero	La comparación de los espectros obtenidos con aquellos correspondientes al polímero base permiten verificar si efectivamente el monómero ha reaccionado para formar cadenas de polianilina en presencia de los aditivos.
Interacción Matriz/Aditivo	La interacción entre la matriz y el aditivo se puede identificar en el espectro FTIR como un cambio significativo en la posición de los picos. Así mismo la aparición de nuevos picos (en comparación con los espectros de los constituyentes por aparte) indica la posible presencia de enlaces de naturaleza covalente entre los constituyentes.

Tabla 4-5 Resultados e información suministrada: Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)

4.3.3.CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido registra la transferencia de calor asociada con la muestra de interés a medida que esta se somete a un programa de temperatura controlado, obteniéndose típicamente una gráfica de Energía Transferida vs. Temperatura. El nanoaditivo como componente del nanocompuesto no suele ser detectado por dicha técnica, pero su interacción con el polímero base puede ser detectada comparando los resultados de nanocompuestos con diferentes contenidos de nanoaditivo vs. el polímero base sin adición del refuerzo. Esta técnica permite entonces evaluar el impacto del nanoaditivo en transiciones de primer y segundo orden en la fase polimérica del nanocompuesto tales como fusión, cristalización y temperatura de transición vítrea las cuales permiten evaluar la estabilidad térmica de los nanocompuestos obtenidos.

Termogravimetría (TGA)

El Análisis Termogravimétrico estudia los cambios en la masa de la muestra de interés en función de la temperatura, tiempo y/o atmósfera en la cual se encuentra expuesto el material. Los resultados se representan típicamente en una gráfica Pérdida de Masa vs. Temperatura. En el caso particular de la caracterización de nanocompuestos, la Termogravimetría permite evaluar el impacto del nanoaditivo en la degradación del polímero base con la temperatura. Típicamente, el ensayo se realiza inicialmente en una atmósfera compuesta de un gas inerte como nitrógeno, luego a altas temperaturas esta atmósfera es cambiada por aire, de tal forma que reaccione con el polímero, se genere CO_2 , y el residuo final consista sólo en el nanoaditivo.

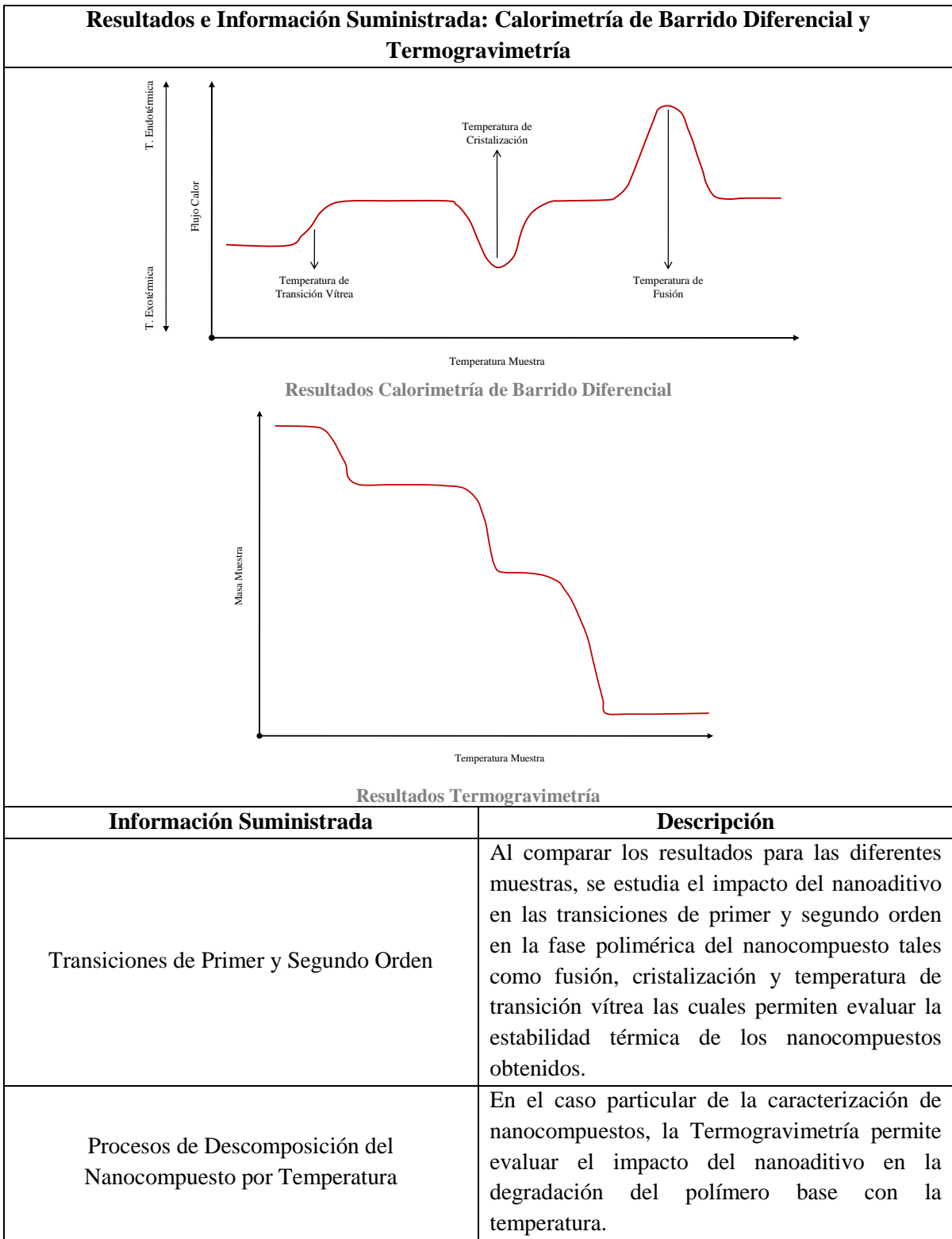


Tabla 4-6 Resultados e información suministrada: Calorimetría de Barrido Diferencial y Termogravimetría

4.3.4. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS: VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La caracterización del comportamiento electroquímico de los materiales se realiza en una Celda Electroquímica. Las Celdas en general consisten en dos Electroodos (Conductor Electrónico) conectados a un instrumento de medición como un Potenciostato/Galvanostato y sumergidos en un Electrolito (Conductor Iónico). Para el caso particular de interés, uno de los Electroodos es recubierto con una película delgada de los polímeros nanocompuestos sintetizados, los cuales tienen cualidades de conductor electrónico e iónico [Fig. 4-14]. Esta configuración se conoce como una Celda de Dos Electroodos y es útil para estudiar el comportamiento electroquímico del sistema global. Si se desea estudiar sólo las características del Electrodo con la película depositada, se necesita configurar una Celda de Tres Electroodos. Como su nombre lo indica, una Celda de Tres Electroodos consiste en una celda electroquímica compuesta por tres electroodos:

- Electrodo de Trabajo: Consiste en un material base (Pt, Au, Grafito, Carbono Vítreo, entre otros) recubierto, para el presente caso, con el material electroactivo de interés cuyo comportamiento electroquímico se desea estudiar.
- Electrodo Auxiliar o Contra-Electrodo: Electrodo no reactivo con gran área superficial típicamente de Platino.
- Electrodo de Referencia: Es utilizado para medir el potencial de los electroodos en la celda electroquímica debido a que este consiste de un material con un Potencial Estándar constante y conocido. Típicamente se utiliza el Electrodo Estándar de Hidrógeno, el Electrodo Reversible de Hidrógeno o Electrodo Saturado de Calomelanos.

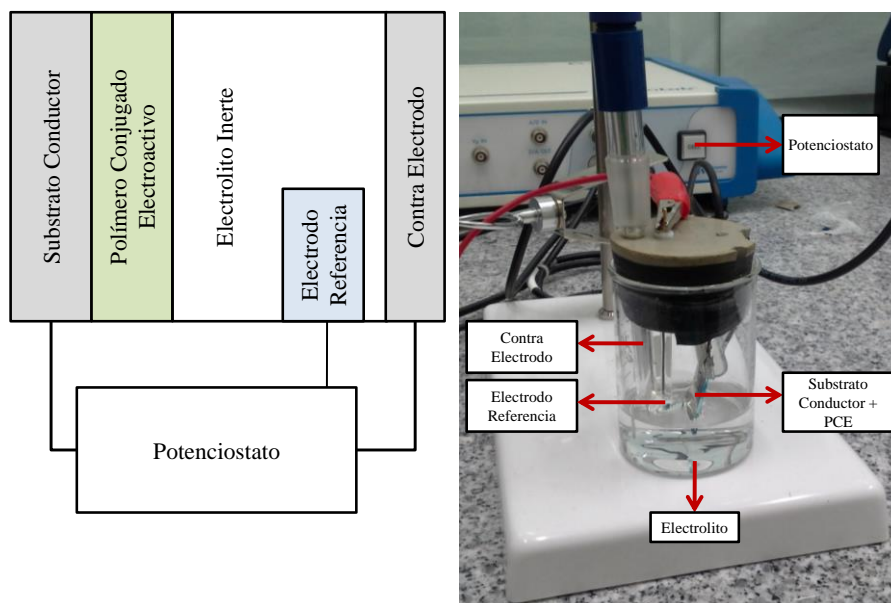


Fig. 4-14 Configuración sistema de tres electrodos

En un experimento de Voltametría Cíclica, la Celda es estimulada al aplicar un Barrido de Potencial al Electrodo de Trabajo mientras se registra la Corriente resultante. El Potencial cambia en el tiempo entre dos valores fijados (E_1/E_2) siguiendo una función triangular [Fig. 4-15]. La velocidad a la cual cambia el potencial entre los valores E_1/E_2 se conoce como la Velocidad de Barrido, y gráficamente representa la pendiente de las líneas rectas que conforman la función triangular [Fig. 4-15].

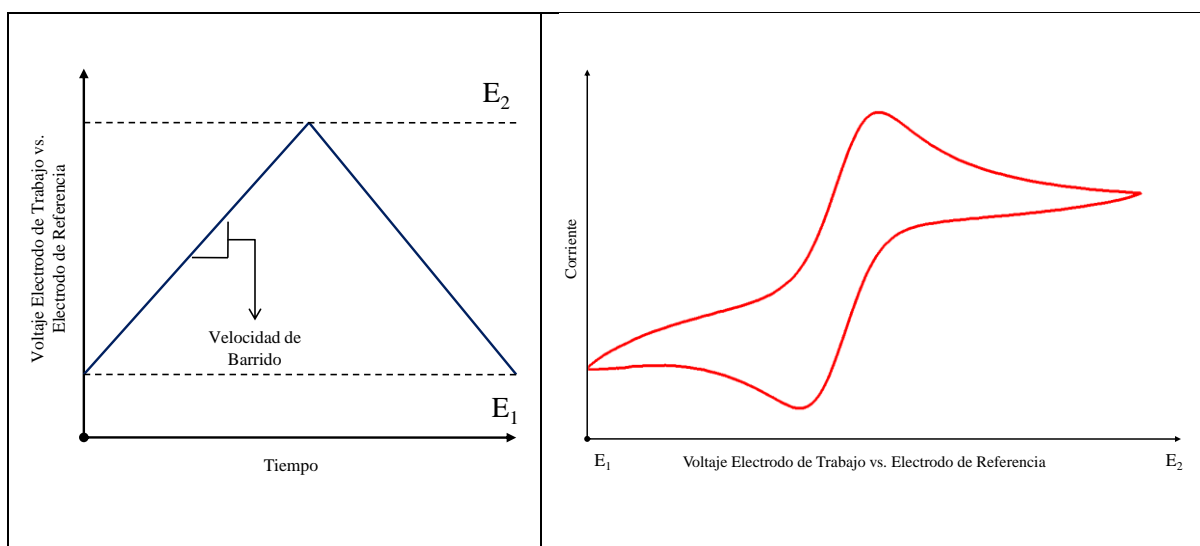


Fig. 4-15 Parámetros y Resultados de un Experimento de Voltametría Cíclica

La máxima Diferencia de Potencial entre los electrodos de la celda está dictada por la estabilidad del electrolito utilizado. Electrolito acuosos (por ejemplo, H_2SO_4) poseen una alta conductividad iónica, pero la Diferencia de Potencial máxima se encuentra alrededor de 1.2V. Por su parte, electrolitos orgánicos (por ejemplo, Acetonitrilo + Sales de Amonio Cuaternario) permiten trabajar con una diferencia de potencial de 3V a expensas de una conductividad iónica de por lo menos un orden de magnitud menor que en el caso de los electrolitos acuosos.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. MÉTODO EXPERIMENTAL

El número de muestras a sintetizar se determina siguiendo un enfoque de Diseño y Análisis Estadístico de Experimentos: se desea comprobar si la influencia del contenido de nanoaditivo, en el rango estudiado, es estadísticamente significativo en términos del impacto en las propiedades de los nanocompuestos obtenidos. El empleo de una metodología de Diseño y Análisis Estadístico de Experimentos es importante debido a que las etapas de síntesis, deposición y caracterización pueden inducir errores experimentales significativos, y por ende resulta menester verificar por medio de herramientas estadísticas, como el Análisis de Varianza, que la variación inducida por la presencia del nanoaditivo es significativa en comparación con la variabilidad natural de los resultados.

Dependiendo del objetivo del experimento (comparación, caracterización, modelación u optimización), se cuenta con una gama de diseños experimentales posibles. En este trabajo, el principal interés se centra en estudiar el efecto de las diferentes cantidades de nanoaditivo en el comportamiento electroquímico del polímero matriz. Por lo anterior, el objetivo del experimento es la comparación, por lo cual un diseño factorial es una opción adecuada.

G\ND	0	5	10
0	P-0G-0ND	P-0G-5ND	P-0G-10ND
10	P-10G-0ND	P-10G-5ND	P-10G-10ND
20	P-20G-0ND	P-20G-5ND	P-20G-10ND

Tabla 5-1 Codificación Muestras

5.2. REACTIVOS Y EQUIPOS

Equipo	Imagen
Microscopio Electrónico de Barrido JEOLJSM 5600	
Potenciostato Voltalab® PGZ301	
Balanza Analítica: Precisa® 180 ^a	

Agitador Magnético:
VWR®Dylastir® MagneticStirrer



Horno: NeyVulcan™ 3-550



Espectrómetro Infrarrojo: Shimadzu IR
Prestige-21



TGA/DSC: STD-Q600



Tabla 5-2 Equipos

Reactivo	Descripción
Anilina	Calidad: ACS, Marca: Sigma Aldrich, Pureza: > 99.5%
Persulfato de Amonio	Calidad: ACS, Marca: Sigma Aldrich, Pureza: > 98.0%
Ácido Clorhídrico	Calidad: ACS, Marca: Panreac, Concentración: 37.0%
Metanol	Calidad: ACS, Marca: Panreac, Concentración: > 99.8%
Acetona	Calidad: ACS, Marca: Panreac, Concentración: > 99.5%
Alcohol Isopropílico	Anhidro, Marca: Sigma Aldrich, Concentración: > 99.5%
Hidróxido de Amonio	Calidad: ACS, Marca: Sigma Aldrich, 28.0-30.0% Base NH ₃
Dimetilformamida	Anhidro, Marca: Sigma Aldrich, Concentración: > 99.8%
Nanodiamante por Detonación	Proveedor: International Technology Center, Pureza: > 98.0%, Tamaño Promedio Partícula: 4nm
NanoláminasGrafeno	Proveedor: AngstromMaterials, Pureza: > 98.0%,

Tabla 5-3 Reactivos

6. SÍNTESIS

En este trabajo se propone experimentar con uno de los procesos de síntesis más económicos y sencillos en el ámbito de los nanocompuestos poliméricos: Polimerización *in situ*. En el procedimiento planteado, la polimerización de la Anilina se logra por medio de la oxidación del monómero con un agente oxidante determinado. Los nanoaditivos se agregan durante la etapa de polimerización de tal forma que se espere propiciar algún tipo de interacción aprovechando la reactividad de la Anilina durante el proceso.

6.1. SELECCIÓN PARÁMETROS DE REACCIÓN

Antes de describir en detalle el proceso llevado a cabo, se justifica la selección de diferentes parámetros de reacción [Fig. 6-1] que influyen en el proceso a partir de diferentes resultados encontrados en la literatura.

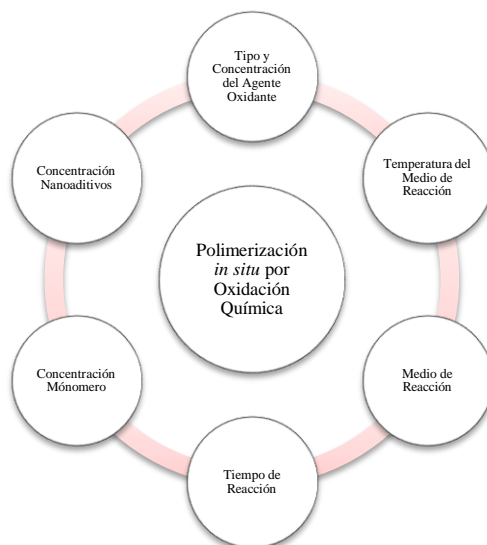


Fig. 6-1 Parámetros de Síntesis Polimerización *in situ*

6.1.1.TIPO Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE

En la literatura se reporta el uso de varios agentes oxidantes en la síntesis química de la Polianilina, principalmente $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , FeCl_3 . Pron *et al.* concluyeron que el potencial de oxidación no es un factor significativo, así como que se obtienen resultados similares al utilizar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y KIO_3 [Pron *et al.* 1988]. Por su parte, Syed *et al.* concluyen que el uso de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante es preferible debido a su alto potencial de oxidación, la no formación de especies metálicas en el proceso, y la no interferencia con los productos de la reacción [Syed *et al.* 1991]. Usualmente se trabaja con una relación molar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Anilina} < 1.2$ [Wallace *et al.* 2008]. En dicho rango la conductividad, composición y nivel de oxidación del polímero obtenido demuestra ser independiente de la relación molar [Armes *et al.* 1988]. Para relaciones molares mayores a 1.15 resulta en la sobre-oxidación del polímero, convirtiendo la Polianilina en quinonas [Armes *et al.* 1988, Blinova *et al.* 2007]. Desde el punto de vista estequiométrico, se necesitan cinco moles de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por cada cuatro moles de Anilina, entonces, la relación molar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Anilina}$ ideal es 1.25.

6.1.2.TEMPERATURA DEL MEDIO DE REACCIÓN

La temperatura del medio tiene un efecto significativo en el peso molecular del polímero obtenido. A medida que la temperatura disminuye, el peso molecular y la cristalinidad del polímero obtenido aumentan [Stejskal *et al.* 1998], así mismo se disminuye la probabilidad de formación de uniones en las posiciones *orto* [Wallace *et al.* 2008]. Para aplicaciones industriales, la Polianilina obtenida debería obtener un peso molecular alto (>100000 g/mol) y una baja polidispersidad (<1.2), por este motivo, la temperatura típica para la síntesis química de la Polianilina se encuentra entre $0-5^\circ\text{C}$ [Stejskal *et al.* 2002, Wallace *et al.* 2008]. La síntesis a temperaturas menores (-35°C) permite obtener un polímero con un peso molecular de hasta unas 10 veces mayor que el obtenido sintetizando a temperatura ambiente [Adams *et al.* 1996].

6.1.3.MEDIO DE REACCIÓN

Un aspecto importante del medio de reacción es el pH inicial, debido a que se ha reportado la oxidación de la anilina en un rango amplio (pH: 14 -1) obteniéndose productos con propiedades significativamente diferentes [Tabla 6-1]. Para obtener la forma conductora de la polianilina, la reacción debe llevarse a cabo en un medio ácido ($\text{pH} < 3$) para permitir la solubilidad de la anilina en agua y disminuir la probabilidad de formación de oligómeros [Cao *et al.* 1989].

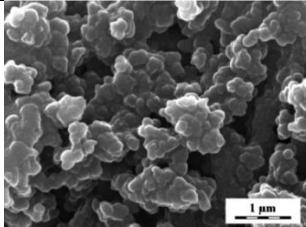
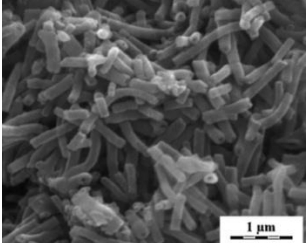
pH Medio Reacción	Polímero Obtenido	Morfología
<2.5	Sal Emeraldina	
2.5-3.5	Fenazina	
>3.5	Oligomeros con Peso Molecular <5000	-

Tabla 6-1 Productos de Polimerización de la Anilina para diferentes medios de reacción [Stejskal *et. al.* 2010]

Se puede trabajar con una mezcla equimolar de anilina y ácido clorhídrico, sin embargo, la presencia de ácido clorhídrico en exceso (Concentración 1M) demuestra mejorar la conductividad eléctrica del polímero obtenido [Stejskal *et al.* 2002].

Además de preservar la electroactividad del polímero base, algunos resultados en la literatura, relacionados con la polimerización *in situ* de nanocompuestos a partir de la polianilina, soportan el uso de un medio con una acidez alta:

- Los cationes de anilina formados inicialmente en un medio ácido, pueden ser atraídos electrostáticamente por cargas negativas en la superficie de nanoláminas de Óxido de Grafeno, de tal forma que se evita la aglomeración de las láminas y se propicia el crecimiento de la cadena desde las mismas, explicando así la formación de una estructura nanoesférica [Huang *et al.* 2012].

6.2. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS

La síntesis de los nanocompuestos se llevó a cabo por medio de la polimerización del monómero de la Anilina con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en presencia de diferentes cantidades de Grafeno y Nanodiamante. Se sintetizaron nueve muestras de Polianilina con diferentes cantidades de nanoaditivo siguiendo el método de Polimerización *in situ*. Las relaciones Grafeno/Anilina y Nanodiamante/Anilina estudiadas variaron entre 0-10-20% y 0-5-10% en peso, respectivamente. El procedimiento detallado involucra primero la preparación de dos soluciones:

- Solución 1: En un Matraz de Erlenmeyer se depositan 4.6ml de Anilina y luego se adiciona una solución de 1M HCl hasta obtener 200ml para lograr una concentración de Anilina del 0.2M. Los nanoaditivos en forma de Grafeno y Nanodiamante son adicionados a esta solución en diferentes cantidades sin algún tratamiento previo. La mezcla se homogeniza con ayuda de un agitador magnético y se enfría en un baño de hielo por 15 minutos.
- Solución 2: Se depositan 2.8525g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 50ml de solución 1M HCl y se homogeniza con ayuda de un agitador magnético por 15 minutos.

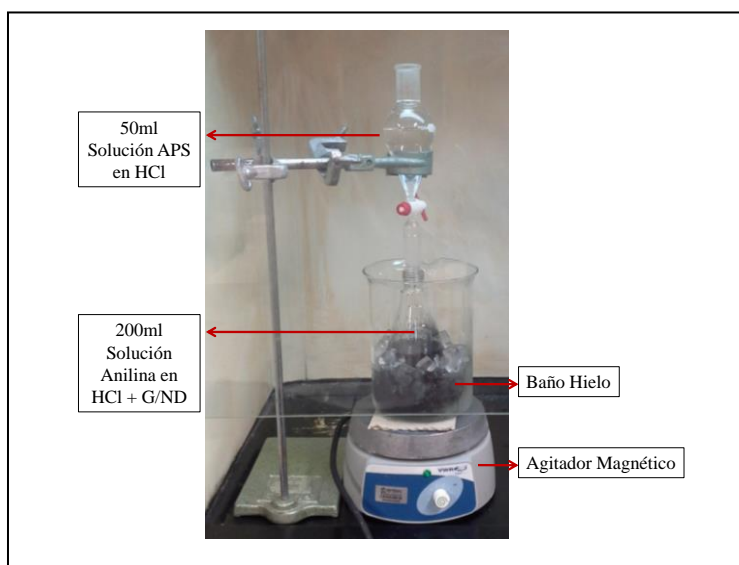


Fig. 6-2 Arreglo de equipos para la síntesis de los nanocompuestos

Una vez preparadas ambas soluciones, la Solución 2 es agregada gota a gota (aproximadamente 1 gota cada 3 segundos) a la Solución 1 con ayuda de un embudo de separación, iniciando así el proceso de polimerización [Fig. 6-2]. Durante todo el procedimiento, la Solución 1 se mantiene homogenizada por medio de un agitador magnético y enfriada por medio de un baño de hielo. Una vez finalizado el goteo, se mantiene la solución resultante homogenizada y enfriada por el baño de hielo por 6 horas. Después de este lapso de tiempo, el Matraz de Erlenmeyer es sellado, se retira el baño de hielo y se mantiene la solución agitada por 48 horas, tiempo en el cual sigue ocurriendo el proceso de polimerización. Transcurridas las 48 horas, se detiene el proceso de agitación y se deja *reposar* la muestra por 24 horas. Durante este transcurso de tiempo, el material no soluble se precipita al fondo del Matraz de Erlenmeyer [Fig. 6-3]. Nótese que además del precipitado, se deposita típicamente una película en las paredes del recipiente.

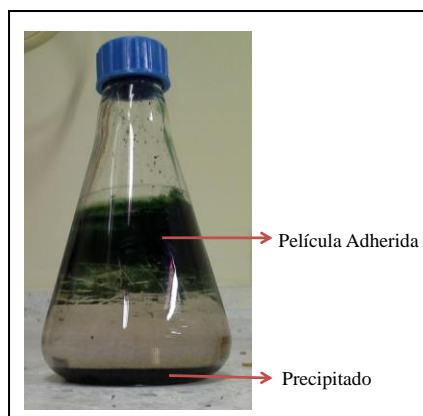


Fig. 6-3 Precipitado y deposición de la polianilina en el medio de reacción

El material no soluble es filtrado utilizando papel de toalla de manos, debido a que ha demostrado su idoneidad para el procedimiento previamente. Se fabrica un filtro a partir de diez capas del papel antes mencionado y se posiciona en un embudo. El precipitado es depositado en el filtro y posteriormente es lavado en el siguiente orden: 3 veces con Agua Desionizada, 3 veces con MeOH, 3 veces con 2-Propanol, 2 veces con MeOH y 3 veces con Acetona. Lo anterior, con el objeto de remover la mayor cantidad de oligómeros y polímeros de bajo peso molecular en el precipitado. En el líquido filtrado se puede apreciar diferentes tipos de coloración dependiendo del solvente utilizado [Tabla 6-2]. Estos colores se pueden relacionar con la presencia de algunos oligómeros de la polianilina solubles en los diferentes medios [Cao *et. al.* 1986, Stejskal *et. al.* 2010]. Según Armes *et. al.* esta coloración de los residuos es característica al utilizar una relación AO/AN < 1.5 [Armes *et. al.* 1988].





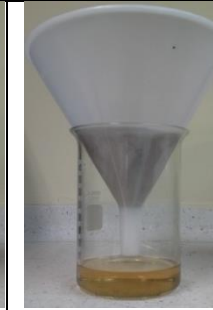
Agua Des-Ionizada	Metanol	Alcohol Isopropílico	Metanol	Acetona
				

Tabla 6-2 Residuos del proceso de filtrado

El material filtrado se deja secar al ambiente por 24 horas y luego es secado al horno por 6 horas a 85°C. Al finalizar, se obtiene un polvo color verde oscuro el cual se asume es Polianilina en estado de Sal Emeraldina o EmeraldinaProtonada. El estado de Sal Emeraldina o EmeraldinaProtonada no es soluble en la mayoría de solventes acuosos y orgánicos. Por su parte, el estado de Emeraldina de-Protonada o Emeraldina Base puede dispersarse en solventes orgánicos como N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, cloroformo y N-metilo-2-pirrolidona [Stejskal *et al.*2002]. Para facilitar el procesamiento del material en las etapas posteriores a la síntesis, se procede a *de-protonarlo*. El material obtenido es depositado en un Beaker con 100ml de una solución 2M NH₄OH y se deja agitando por 24 horas con ayuda de un agitador magnético. Finalizado este lapso de tiempo, la mezcla es filtrada según el esquema mencionado anteriormente sólo que en este caso el material es lavado en el siguiente orden: 3 veces con Agua Desionizada, 3 veces con MeOH y 3 veces con Acetona. Una vez más, en el líquido filtrado se puede apreciar diferentes tipos de coloración dependiendo del solvente utilizado [Tabla 6-3]. El material filtrado se deja secar al ambiente por 24 horas y luego es secado al horno por 6 horas a 85°C. Al finalizar, se obtiene un polvo color azul-oscuro/negro el cual se asume es Polianilina en estado de EmeraldinaBase o Emeraldinade-protonada.




Agua Des-Ionizada	Metanol	Acetona
		

Tabla 6-3 Residuos del proceso de filtrado después de la etapa de *deprotonado*

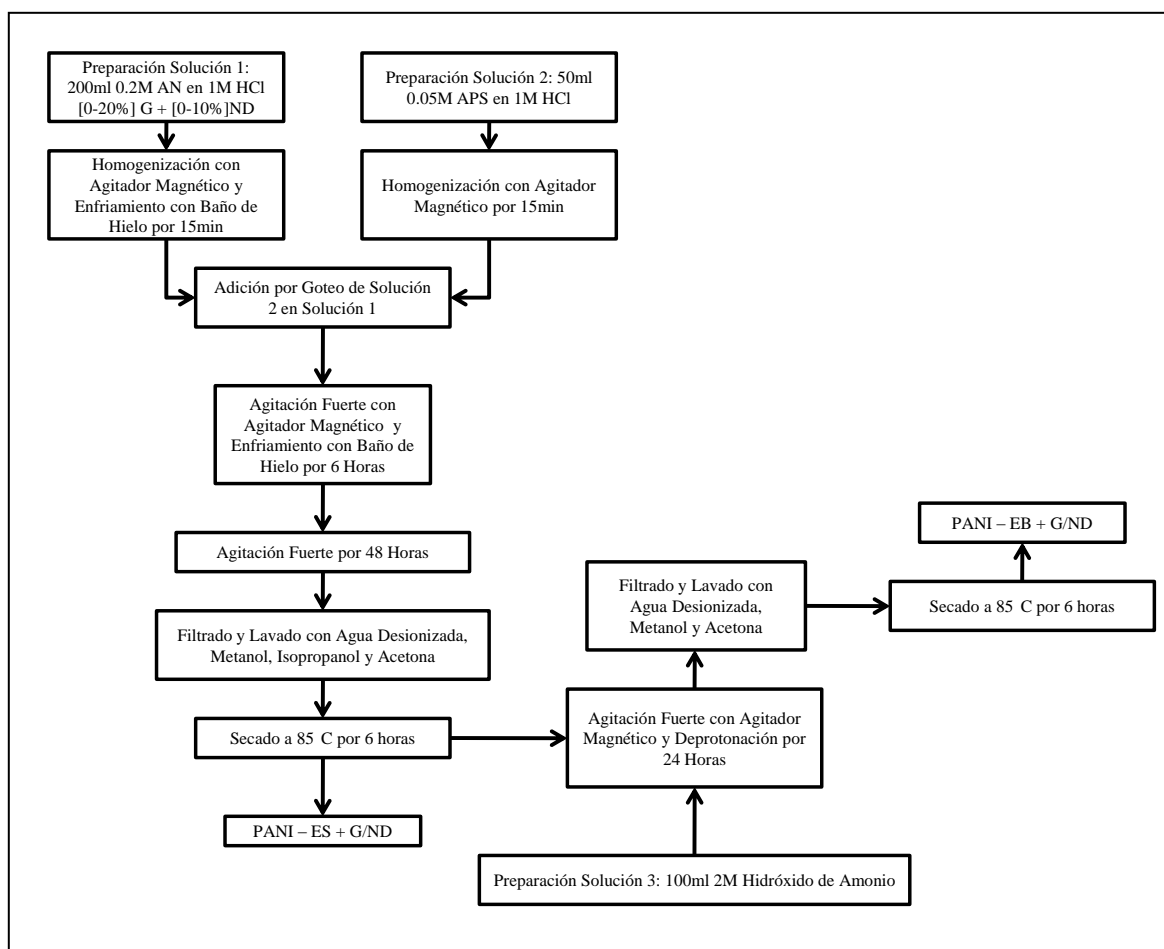


Fig. 6-4 Esquema Proceso de Síntesis Nanocompuestos

7. CARACTERIZACIÓN

7.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los análisis por microscopía electrónica se realizaron en un equipo Jeol JSM 5600. El polímero en estado *deprotonado* es previamente depositado en una placa de Óxido de Indio-Estano (ITO) según un procedimiento de *drop casting* (ver 7.4 Voltametría Cíclica para más detalle) y luego sumergido en una solución 1M de H_2SO_4 para *protonar* el polímero. Se utiliza cinta adhesiva de cobre (3M™ Copper Foil Shielding Tape 1181) para realizar una conexión eléctrica entre la placa de ITO y el porta muestras. Las imágenes fueron capturadas a una diferencia de potencial de 15kV y hasta una amplificación máxima de 10000x.

7.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

La obtención de los espectros se realizó en un Shimadzu IR Prestige-21 en modo de transmitancia en el rango de número de onda de 400cm^{-1} – 4000cm^{-1} . Se tomaron 30 espectros para cada muestra y se promedió el resultado. Entre cada ensayo, primero se realizaba una corrida para obtener el espectro de fondo (principalmente aire) y luego restárselo al resultado del material a estudiar.

Para las mediciones en el espectrómetro, se prepararon pellets consistentes en una mezcla de KBr y el Polímero Nanocompuesto. El procedimiento involucra mezclar de KBr (previamente secado a 100°C por 2 horas) con el Polímero Nanocompuesto en una relación 1:1 en volumen y posterior molienda manual de la mezcla en un mortero de ágata. La mezcla es depositada en un troquel de 13mm de diámetro y presionada para formar unos discos del material. Entre cada ensayo, el mortero era limpiado con acetona para eliminar los residuos de la muestra anterior.

7.3. ANÁLISIS TÉRMICOS

Los análisis térmicos fueron realizados en un equipo STD-Q600 con la capacidad de ejecutar de forma simultánea estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría para una muestra dada. Para las mediciones, se pesaron 10mg del material y fueron depositados en un crisol de alúmina. Los estudios fueron realizados con una rampa de calentamiento de 20°C/min con un rango de temperatura de 25°C hasta 600°C en una atmósfera de gas Argon (100ml/min). Entre cada corrida el equipo era calibrado para asegurar que la diferencia de masa registrada entre el crisol de referencia y el crisol que porta la muestra sea inferior a 1mg. Además, entre cada ensayo, el crisol era limpiado con acetona para eliminar los residuos de la muestra anterior.

7.4. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en un potenciostato Voltalab PG301 por medio de la técnica de Voltametría Cíclica. La celda utilizada consistía en una configuración de tres electrodos con platino como contraelectrodo, Ag/AgCl(1M KCl) como electrodo de referencia y la película del material nanocompuesto depositada en ITO como electrodo de trabajo. El electrolito consiste en una solución 1M de H₂SO₄. Las mediciones fueron realizadas en el rango de potencial de -200mV a 800mV vs. Ag/AgCl para barridos de potencial de 10mV/s, 25mV/s, 50mV/s, 100mV/s y 200mV/s.

Se prepararon electrodos de trabajo a partir de láminas de vidrio recubierto con Óxido de Indio-Estaño (ITO) con dimensiones de 25mmx25mm. El procedimiento de preparación de dichos electrodos fue el siguiente:

- Se depositaron 50mg de cada muestra (estado *deprotonado*) en 5ml de Dimetilformamida y posteriormente se homogenizó la mezcla en un Beaker por 24 horas con ayuda de un agitador magnético.
- Se utilizó una técnica tipo *Drop Casting*, para depositar una película delgada del material en sustrato de Óxido de Indio-Estaño (ITO): se deposita una gota del material en la

superficie del sustrato y se deja evaporar en un ambiente a una temperatura de 80°C por 15 minutos. El proceso anterior se repitió seis veces.

- El sustrato con el material depositado se sumergió en una solución 1M de H_2SO_4 para *protonar* el polímero y obtener *Sal Emeraldina*.

8. ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1. ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS

La Fig. 8-1 compara los resultados del análisis por FTIR de las muestras para diferentes niveles de nanoditivos. Con excepción de los espectros correspondientes a las muestras 10% G – 10% ND y 20% G – 10% ND, en los demás espectros se aprecian los picos asociados con la presencia de polianilina en el estado de base emeraldina [Tabla 8-1]. El pico con intensidad fuerte alrededor de $\sim 825.5\text{cm}^{-1}$ se debe a la flexión fuera del plano del grupo C-H de hidrógenos adyacentes en una molécula de benceno disustituido en la posición 1 y 4, indicando el acople en las posiciones *para* del monómero a lo largo de las cadenas.

Número Onda (1/cm)	Asignación	Intensidad
~ 1585.5	νQ	Media
~ 1498.7	νB	Media
~ 1371.4	$\delta(\text{C-N}) [\text{QBQ}]$	Débil
~ 1311.6	$\nu(\text{CN}) [\text{Amina Secundaria}]$	Media
~ 1242.2	$\nu(\text{C-N}) [\text{BBB}]$	Débil
~ 1157.3	$\text{N}=\text{Q}=\text{N}/\delta(\text{C-H})$	Media
~ 825.5	$\gamma(\text{C-H})$	Fuerte

Tabla 8-1 Asignación Picos Espectros FTIR [Steiner & Zimmerer 2013]

Los picos correspondientes a los números de onda 1735.9 cm^{-1} y 1739.8 cm^{-1} en los espectros de las muestras 10% G – 10% ND y 20% G – 5% ND, respectivamente; se pueden asociar con la vibración del enlace C=O [Fig. 8-2]. La presencia de este enlace se puede atribuir a grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas de diamante o como grupo funcional remanente en la superficie del grafeno después de su reducción térmica a partir del óxido de grafito. Las significativas cantidades de ruido manifestadas en el espectro de la muestra 20% G – 10% ND se pueden asociar con una deficiencia en la corrección del espectro de fondo debido a la atribuible presencia de vapor de agua (4000 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} – 1500 cm^{-1}) y dióxido de carbono ($\sim 2370\text{ cm}^{-1}$). En dicho espectro, los picos característicos de la matriz polimérica parecen ausentes [Fig. 8-2]. Por su parte, en la muestra correspondiente a 10% G – 10% ND se manifiestan unos picos con una gran intensidad en 1739.8cm^{-1} , 1367.5cm^{-1} , 1220.9cm^{-1} y 985.6cm^{-1} . Dichos picos se

pueden asignar con C=O [Grupo Carbonilo], C-OH, C-O [Grupo Epoxi] y C-O [Grupo Alcoxi], respectivamente [Fig. 8-2].

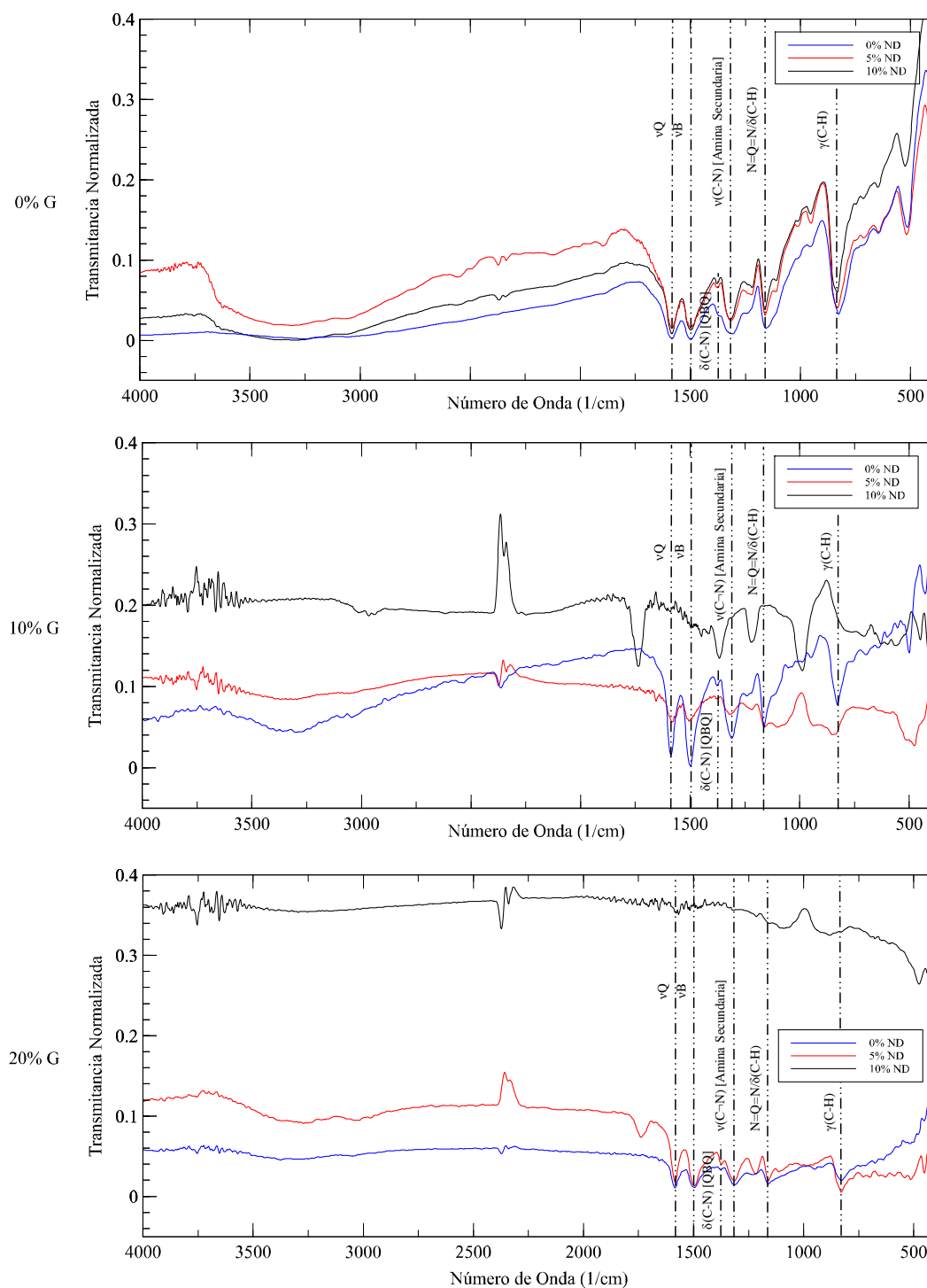


Fig. 8-1 Resultados de los Análisis por FTIR

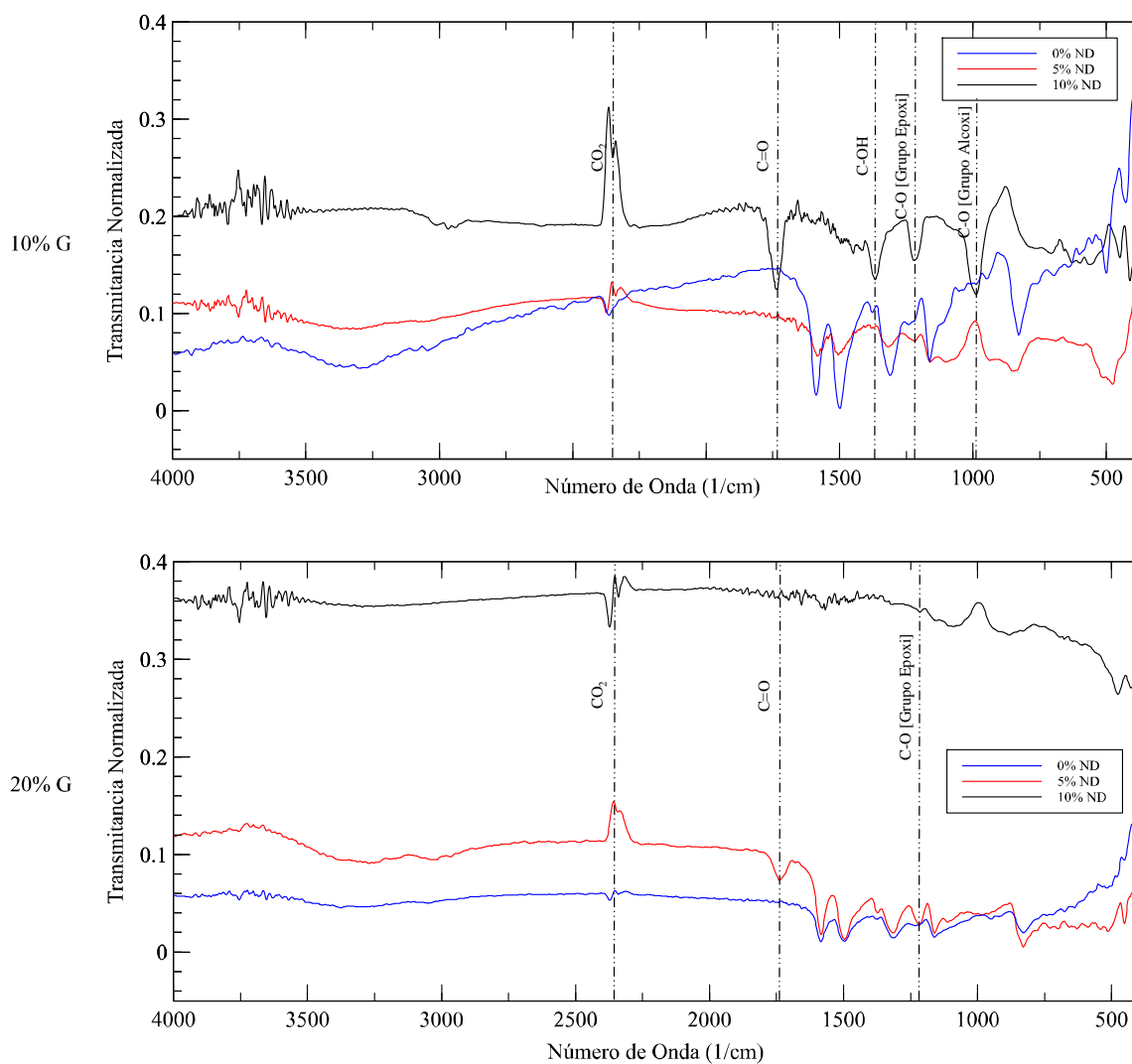


Fig. 8-2 Grupos funcionales detectados en el análisis por FTIR

Los resultados indican que para todas las muestras con excepción de los casos 10% G – 10% ND y 20% G – 5% ND la presencia de los aditivos permite la formación del polímero polianilina, con una estructura predominantemente lineal. Para los casos 10% G – 10% ND y 20% G – 5% ND, los resultados indicarían la presencia de aditivos en exceso, cuyos picos enmascaran los correspondientes al polímero.

8.2. ANÁLISIS TÉRMICOS

Los resultados del Análisis por Termogravimetría demuestran que, en el rango de temperaturas estudiado, se manifiestan dos procesos de pérdida de masa para todas las muestras [Fig. 8-3]. El primer proceso se asocia con material volátil, tal como rastros de humedad absorbida por el polímero, residuos de HCl de la etapa de síntesis e incluso monómeros sin reaccionar [Ding *et al.* 1999, Chen 2003]. El segundo proceso se asocia con la degradación de la estructura química de la muestra, debido a la significativa pérdida de masa. Lo anterior se soporta por el hecho de notar que, durante el experimento, una corriente de gas era expedida del equipo al alcanzar dicho rango de temperatura [Fig. 8-4].

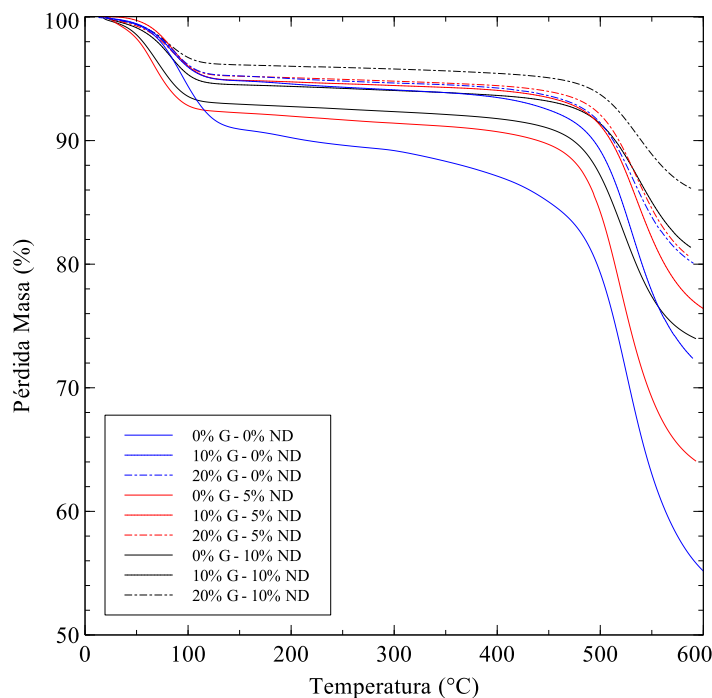
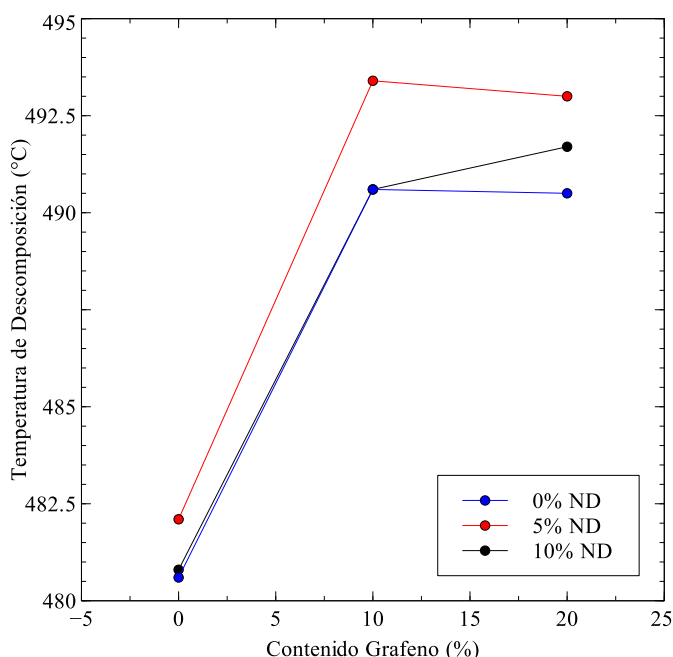


Fig. 8-3 Resultados TGA Fig. 8-4 Gases expedidos de la cámara durante la etapa de degradación del polímero

Como conclusión global, se aprecia que el polímero prístino presenta la mayor pérdida de masa en el rango estudiado, mientras que la muestra con el nivel más alto de nanoaditivos (20% G y 10% ND) presenta la menor pérdida. Para evaluar con mayor detalle la estabilidad térmica de las muestras, se procede a comparar la Temperatura al Inicio de la Descomposición [Fig. 8-5 y Tabla8-2].



ND\G [%]	0	10	20
0	480.6	490.6	490.5
5	482.1	493.4	493.0
10	480.8	490.6	491.7

Fig. 8-5 Temperatura al Inicio de la Descomposición [°C] Tabla 8-2 Temperatura al Inicio de la Descomposición [°C]

Según la Fig. 8-5, se puede decir que el efecto de la interacción Grafeno/Nanodiamante es despreciable debido al aparente paralelismo entre las curvas para cada nivel. Si se ignora el efecto de la interacción en la variable de respuesta, dicha fuente de variación se puede aprovechar como un estimador insesgado del error para este experimento sin réplicas [Montgomery 2008], permitiendo realizar un Análisis de Varianza a la respuesta. Los resultados de dicho análisis [Tabla 8-2] concluyen que la variación en la Temperatura al Inicio de la Descomposición se debe principalmente al efecto del contenido de Grafeno en la muestra, seguido de una contribución muy reducida del Nanodiamante. Además, por medio de un Test de Diferencia Mínima Significativa (LSD de Fisher) se concluye que el efecto positivo en la temperatura de descomposición por la presencia del Grafeno ocurre sólo con una adición del 10%, de tal forma que entre este nivel y el 20% se obtienen resultados estadísticamente similares. Así mismo, el test realizado al efecto del Nanodiamante indica que sólo se logra una mejora para una adición del 5%, mientras que la adición del 10% resulta estadísticamente equivalente al caso de las muestras sin Nanodiamante.

Tabla 8-3 ANOVA Temperatura al Inicio de la Descomposición

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado Medio	F _o	Valor P
Grafeno	219.2	2	109.6	404.2	2.4E-05
Nanodiamante	8.6	2	4.3	15.9	1.3E-02
Error	1.1	4	0.3		
Total	228.8	8			

Para nanoditivos con una estructura laminar como el grafeno, el principal mecanismo propuesto como explicación para el efecto en la estabilidad térmica es el *Efecto Barrera* [Shi & Gan 2007]: la naturaleza no permeable de las nanoláminas distribuidas en el polímero dificulta la difusión de moléculas, por ende, retardando el proceso de degradación al dificultar el escape de productos volátiles. De manifestarse interacciones significativas entre el polímero y el aditivo, estas pueden ser responsables de limitar el movimiento de las cadenas y la cinética del proceso de descomposición. Para el caso particular de la polianilina y estructuras derivadas del carbono como los nanotubos y grafeno, se han propuesto además dos mecanismos: (a) interacción π - π entre los sistemas conjugados [Feng *et al.* 2003], (b) absorción en la superficie de los aditivos de los radicales libres formados durante la descomposición [Yu *et al.* 2005]. Las similitudes entre el efecto de la adición de un 10% de Grafeno y un 20% de Grafeno en la Temperatura al Inicio de la Descomposición se pueden atribuir a la presencia de grafeno en exceso en la muestra al 20%, acorde con los resultados de los análisis espectroscópicos.

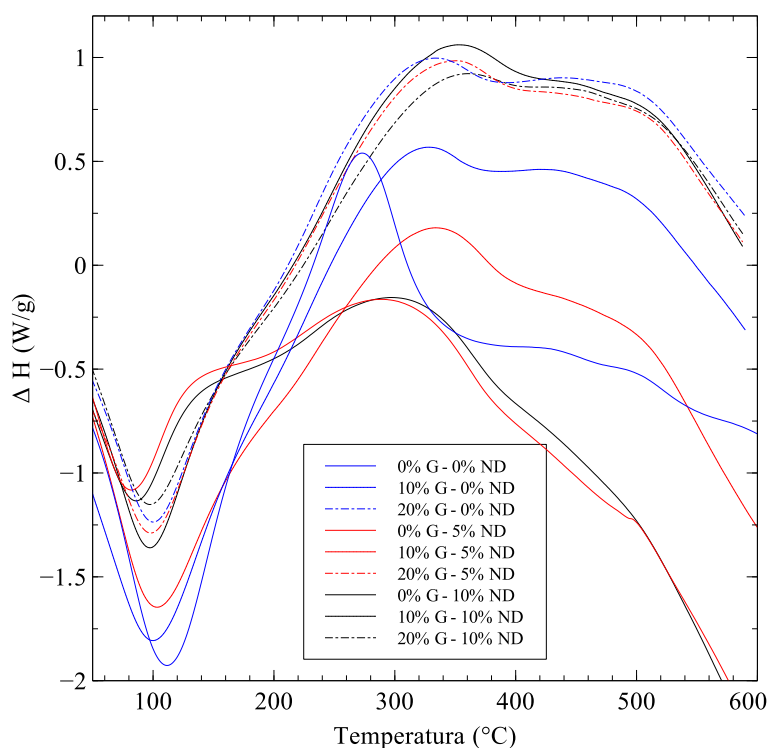
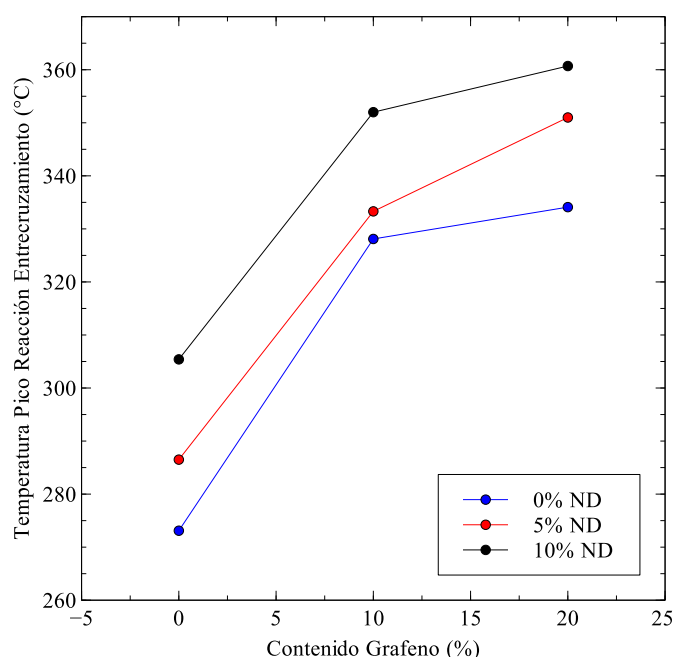


Fig. 8-6 Resultados DSC

Los resultados del Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido [Fig. 8-6] para las muestras revelan un proceso endotérmico con un pico en 111.5°C y un proceso exotérmico con un pico en 272.8°C para la muestra correspondiente al polímero prístino. Estos procesos se manifiestan en todas las muestras para intervalos de temperatura diferentes. El proceso endotérmico se asocia con la pérdida de material volátil debido a que ocurre en el mismo rango de temperaturas en el cual se manifiesta dicha pérdida en el TGA. El proceso exotérmico se puede relacionar con una reacción de cristalización o entrecruzamiento al notarse que no hay pérdida de masa en el TGA. En trabajos previo realizados por Ding *et al.* [Ding *et al.* 1999] y Chen [Chen 2003] se concluye que dicha reacción obedece a un entrecruzamiento debido a que no se manifestó un cambio en la estructura cristalina del polímero al estudiarse por medio de Difracción de Rayos-X.



ND\G [%]	0	10	20
0	273.1	328.1	334.1
5	286.5	333.3	351.0
10	305.4	352.0	360.7

Fig. 8-7 y Tabla 3 Temperatura Pico de la Reacción de Entrecruzamiento

El mecanismo propuesto para esta reacción de entrecruzamiento involucra a dos grupos $-N=Q=N$, los cuales reaccionan para formar dos grupos $-NH=Q=NH-$ por medio de enlaces en los átomos de Nitrógeno [Fig. 8-8]. La presencia de las diferentes cantidades de nanoaditivo tiene un efecto marcado en el proceso de entrecruzamiento que sufre el polímero, confirmado por el Análisis de Varianza realizado [Tabla 8-4], despreciando una vez más el efecto de la interacción Grafeno/Nanodiamante. En términos generales, mientras mayor sea la cantidad de nanoaditivo presente, la temperatura pico del proceso aumenta. Así mismo, el rango de temperaturas en el cual ocurre la reacción se expande. Lo anterior indica, en principio, que se requiere una energía de activación mayor para lograr la reacción. Debido a que se ha evidenciado que Grafeno y el Nanodiamante interactúan con la Polianilina principalmente por medio de las posiciones N-H y B-N=Q en la cadena [Gómez *et al.* 2010, Gómez *et al.* 2011], lo anterior indica que durante la reacción de entrecruzamiento, se debe primero *destruir* esta interacción. Además, el ensanchamiento de los picos se puede atribuir a la presencia mixta de cadenas del polímero en interacción y sin interacción con los nanoaditivos.

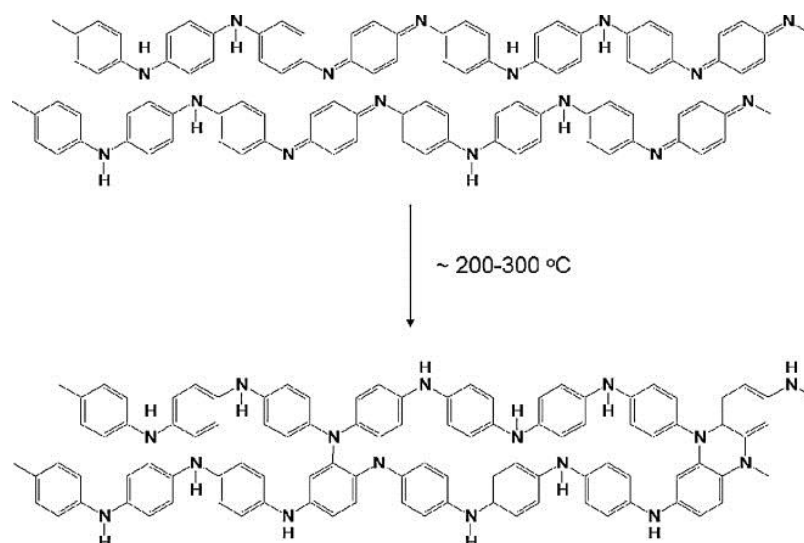


Fig. 8-8 Reacción de Entrecruzamiento del polímero Polianilina [Tomado de Alves *et al.* 2010]

Tabla 8-4 ANOVA Temperatura Pico de Entrecruzamiento

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado Medio	F ₀	P
Grafeno	6195.7	2	3097.8	226.5	7.7E-05
Nanodiamante	1150.4	2	575.2	42.1	2.1E-03
Error	54.7	4	13.7		
Total	7400.7	8			

8.3. RESULTADOS MICROSCOPIA

En la Fig. 8-9 se aprecia los resultados de la microscopía electrónica de barrido del polímero polianilina obtenido por el procedimiento de síntesis descrito anteriormente. La imagen revela una estructura granular compacta, la cual es típicamente obtenida al polimerizar en un medio de reacción con un pH inferior a 2.5 [Stejskal *et. al.* 2010].

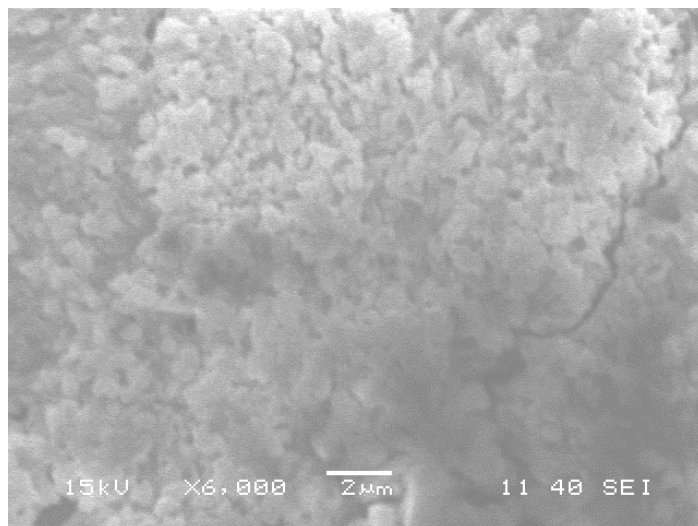


Fig. 8-9 Resultados Microscopía Electrónica de Barrido Polianilina

La adición del nanoaditivo durante el proceso de síntesis afecta de forma significativa la morfología del material resultante respecto al polímero base. La adición de un 5% de nanodiamante durante el proceso de síntesis repercute en una morfología esférica con un diámetro promedio de 1µm [Fig. 8-10].

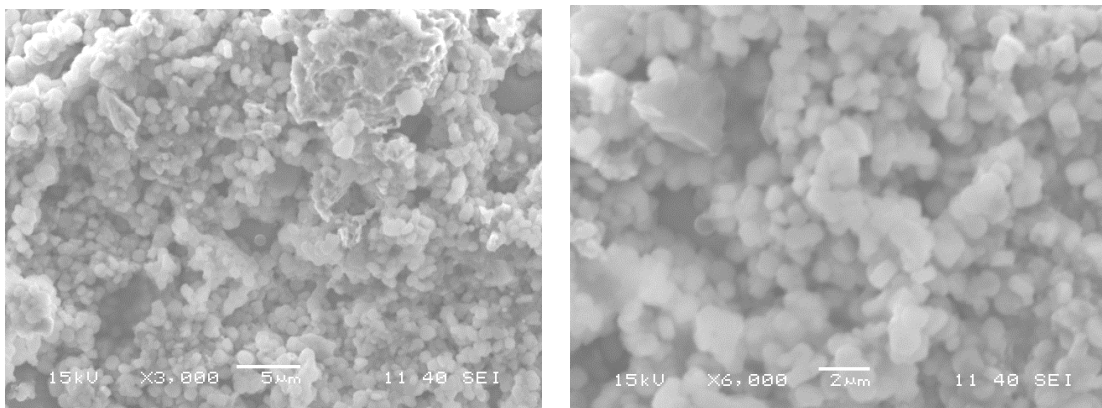


Fig. 8-10 Resultados Microscopía Electrónica de Barrido P-5%ND-0%G

Por su parte, la adición de un 20% de grafeno resulta en una estructura laminar interconectada la cual permite suponer que las láminas y aglomerados de grafeno se encuentran recubiertas por capas del polímero [Fig. 8-11].

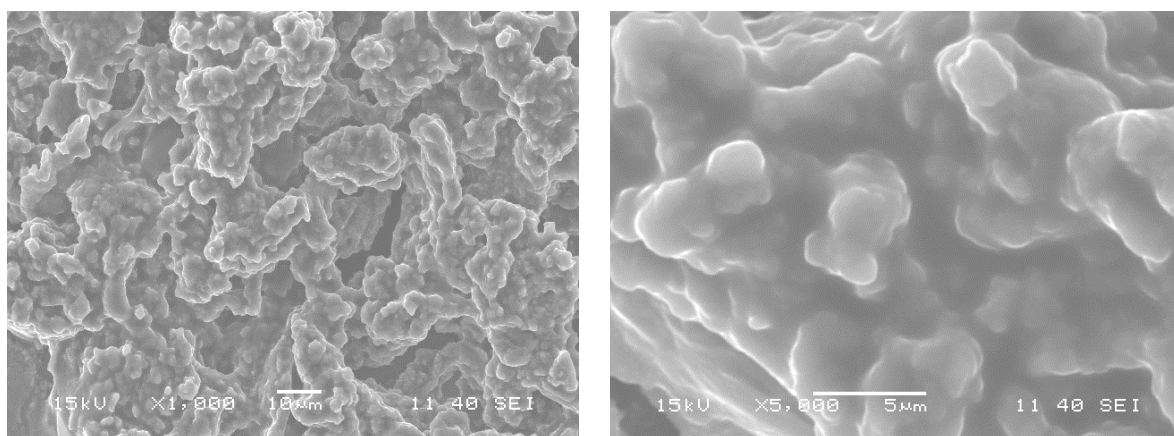


Fig. 8-11Resultados Microscopía Electrónica de Barrido P-0%ND-20%G

La adición de grafeno y nanodiamante durante la síntesis, resulta en una morfología combinada para los casos en los cuales sólo se agrega un tipo de aditivo [Fig. 8-12]. A partir de las imágenes, se puede inferir que las láminas de grafeno, así como sus aglomerados, se encuentran recubiertos por el polímero. Así mismo, se aprecia una significativa cantidad de microesferas recubriendo dicha capa, similar a las encontradas en el caso de la muestra P-5%ND-0%G.

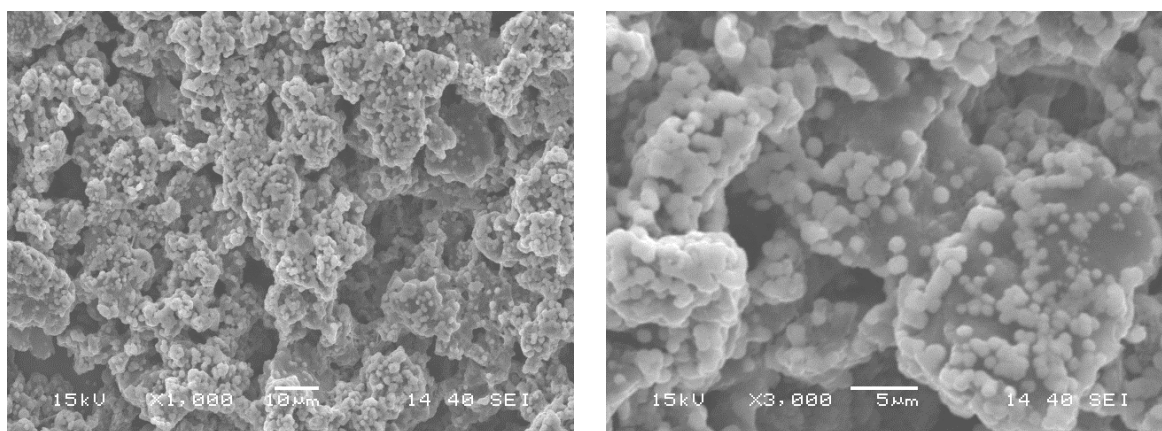


Fig. 8-12Resultados Microscopía Electrónica de Barrido P-5%ND-10%G

En presencia de una solución con una alta acidez, la anilina se transforma en cationes anilina según el esquema planteado en la Fig. 8-13 [Stejskal *et. al.* 2010]. Cuando las nanoláminas de grafeno y las nanopartículas de diamante son agregadas a la solución, estos cationes de la anilina son atraídos a la superficie de los nanoaditivos debido a fuerzas electrostáticas; inducidas tanto por la estructura

conjugada del grafeno, como por la presencia de grupos funcionales en el nanodiamante. Por lo anterior, tanto el grafeno como el nanodiamante demuestran ser puntos de nucleación a partir del cual se polimerizan las cadenas de la polianilina [Wang *et al.* 2010, Chen *et al.* 2012, Li *et al.* 2012, Tamburri *et al.* 2012].

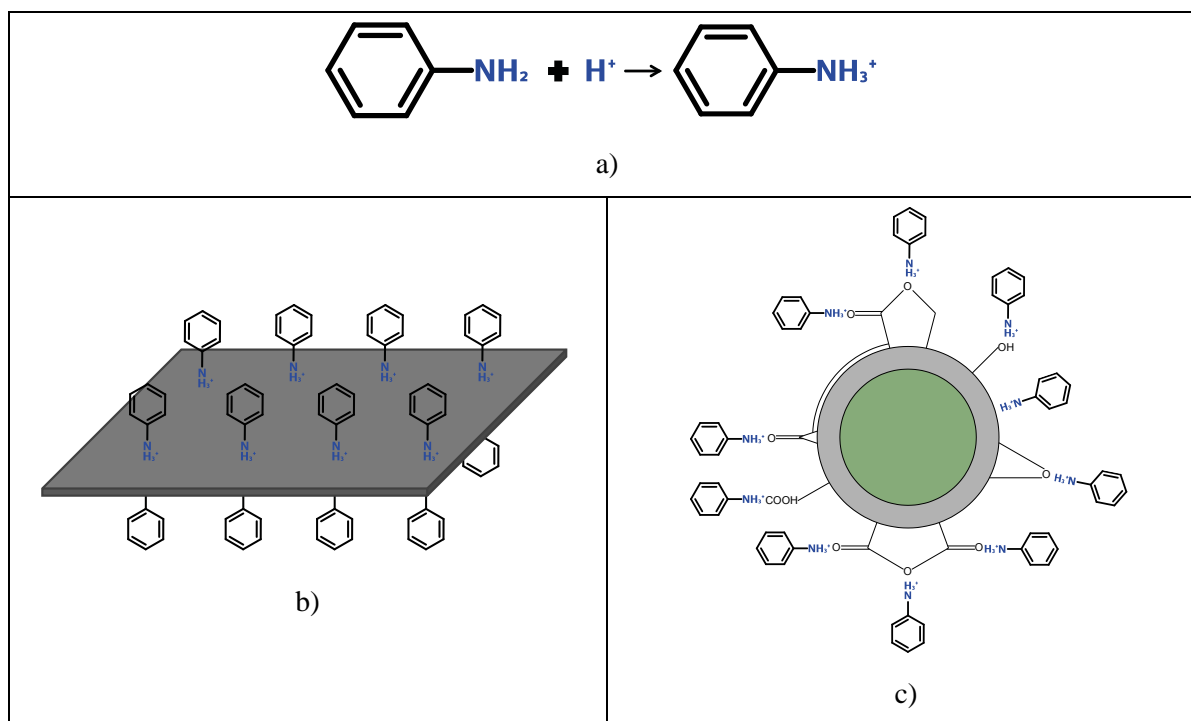


Fig. 8-13 Formación del Cation Anilina en soluciones ácidas ($\text{pH} < 4.6$) (a), atracción electrostática del Cation Anilina en la superficie del Grafeno (b) y Nanodiamante (c)

8.4. EVALUACIÓN COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO

La película depositada por el método propuesto presenta irregularidades en su espesor en toda la extensión del área de deposición como producto de diferencias locales en la cinética del proceso de evaporación del solvente. Los resultados de la microscopía electrónica de barrido permiten apreciarla naturaleza tridimensional de la superficie del material depositado. Lo anterior implica que el área real de contacto polímero/electrolito es diferente al área geométrica en la cual el polímero es depositado. Esta área real de contacto dependerá de la morfología de la película, y en especial, de la presencia de porosidad interconectada. Por lo tanto, se justifica cuantificar dicha área con el fin de eliminar el efecto de la misma en la variación de los resultados entre muestras. Para tal fin, se hace

uso de técnicas electroquímicas, en específico de cronoamperometría. Sin embargo, se debe resaltar que por medio de técnicas electroquímicas sólo se puede determinar porosidades con dimensiones superiores a la longitud de la capa de difusión. La longitud de la capa de difusión se puede estimar como $(\pi Dt)^{1/2}$ [Böckris *et al.* 2000].

Si se suponen condiciones de difusión lineal semi-infinita, la respuesta de la corriente frente a un paso escalón en el voltaje de la celda se comportará según la ecuación de Cottrell. La ecuación predice una dependencia lineal de la corriente frente a $1/\sqrt{t}$.

$i = \frac{nFADc}{\delta} = \frac{nFADc}{\sqrt{\pi Dt}} = \frac{nFAc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$	<p>n: Número de electrones involucrados en la reacción redox F: Constante de Faraday A: Área de la interfase electrodo/electrolito D: Coeficiente de difusión de la especie electroactiva en el electrolito c: Concentración de la especie electroactiva en el electrolito δ: Longitud de la capa de difusión t: Tiempo transcurrido desde el paso escalón en el potencial</p>
--	--

Por lo tanto, previo a la evaluación de las muestras depositadas por voltametría cíclica, se estima por medio de cronoamperometría el área real de la interfaz electrodo/electrolito. Para tal fin se utiliza ferricianuro de potasio como especie electroactiva, diluida en una solución de cloruro de potasio [Tabla 8-5]. Una vez depositado el polímero, este es sumergido en 1M H₂SO₄ para transformar el polímero del estado de *emeraldinedeprotonada* a *emeraldineprotonada*, el cual es aceptado como el estado con mayor conductividad electrónica. Se debe tener en cuenta que durante el transcurso del ensayo de voltametría cíclica, la película sufre continuos cambios volumétricos, por ende, el área real del electrodo cambiará como consecuencia. Se asume entonces, que el área determinada por cronoamperometría es un estimativo representativo del área promedio que se presenta en el electrodo.

Reacción:	
$\text{Fe}_3(\text{CN})_6^{3-} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{CN})_6^{4-}$	
n	1.0
F	96485.3 SA/mol
D [0.1M KCl]	$7.63 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
c	0.01 mmol

Tabla 8-5 Reacción Redox Ferricianuro de Potasio y Parámetros del Ensayo de Cronoamperometría

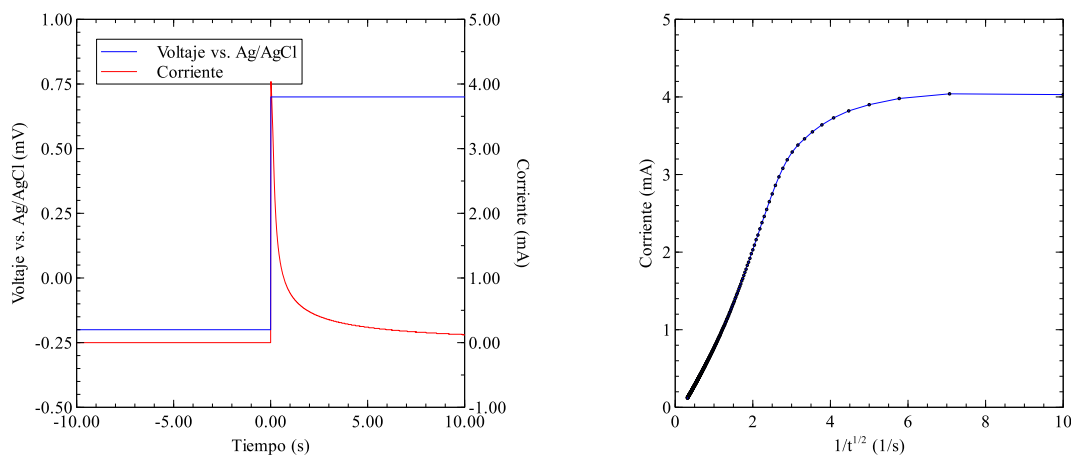


Fig. 8-14 Resultados de Cronoamperometría para una muestra 20%G – 10%ND

Para realizar una comparación justa del comportamiento electroquímico de las películas para las diferentes muestras, sería necesario separar la variabilidad inducida por las variaciones debidas a las irregularidades del espesor de la película frente a la variabilidad inducida por las características electroquímicas de las muestras en sí. Por este motivo, para cada muestra se preparan dos electrodos con el objeto de capturar la variabilidad del proceso de deposición. En la Fig. 8-15 y Fig. 8-16 se resumen los resultados de la voltametría cíclica realizada a cada una de las muestras sintetizadas. La voltametría cíclica se suele comparar con las técnicas de espectroscopía, en el sentido que brinda un “espectro electroquímico” al capturar la naturaleza del comportamiento electroactivo inherente del material bajo estudio. Para el presente estudio, los resultados buscan primero, determinar si el comportamiento electroactivo del polímero se manifiesta en el caso de la presencia de los aditivos, y segundo, estudiar los posibles cambios en dicho comportamiento de presentarse por la presencia de dichos aditivos.

Fig. 8-15 Resultados de Voltametria Cíclica – Corrida 1

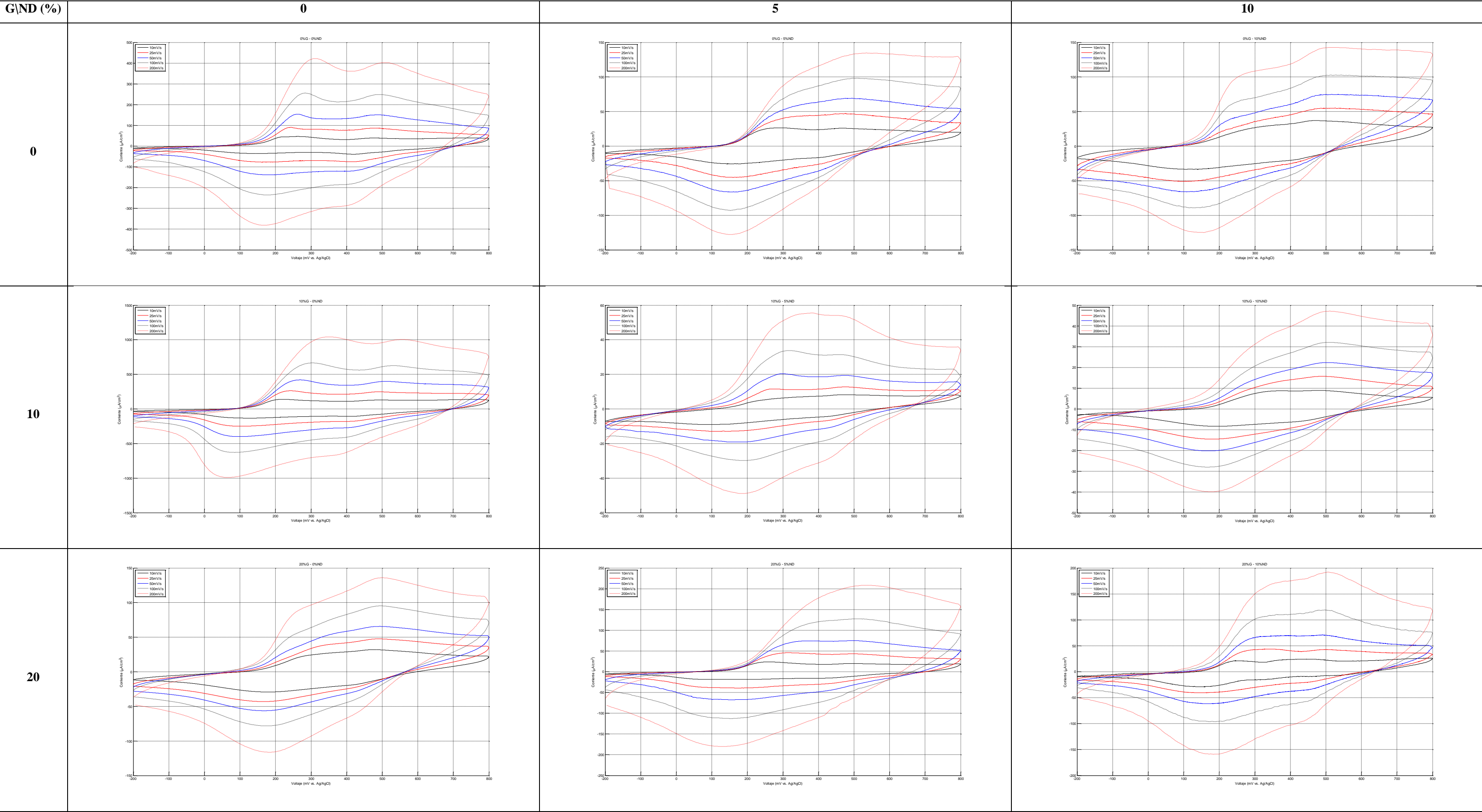
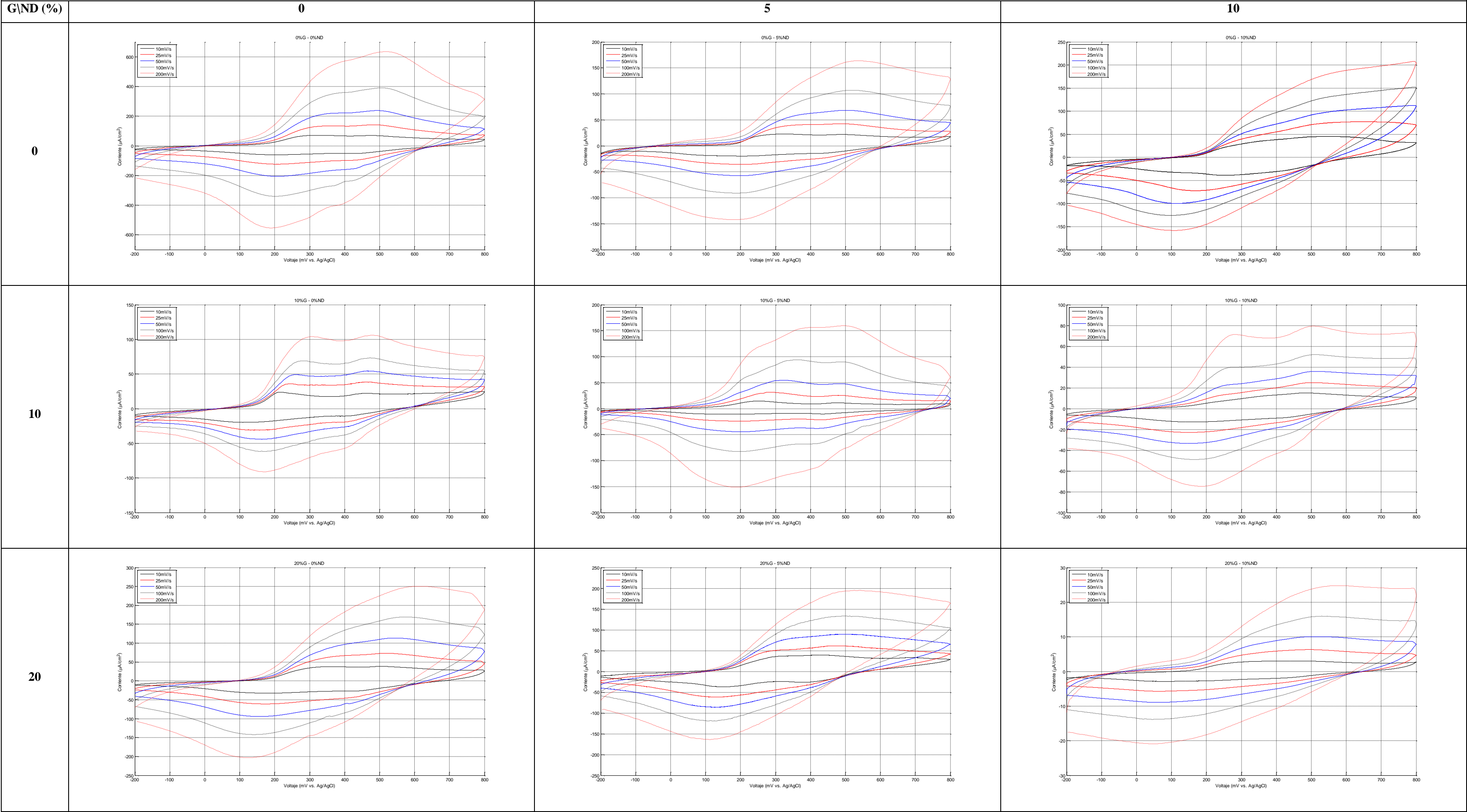


Fig. 8-16 Resultados de Voltametría Cíclica – Corrida 2



A medida que el potencial es barrido en la dirección de avance, se aprecia, en principio un comportamiento lineal de la corriente frente al potencial, producto de efectos de carga de la doble capa eléctrica (es decir, $i \propto v$). Después de esta región, se observa un aumento acelerado en la corriente, de tipo exponencial, indicando que se ha sobrepasado un potencial de oxidación del material bajo estudio. Por lo tanto, la corriente registrada en esta región se asocia con procesos de transferencia de carga, es decir, procesos farádicos. En la medida en que el material se oxida, iones presentes en el electrolito se transportan hacia y a través de la película manteniendo la electroneutralidad del material. El primer pico apreciable en el voltamograma se asocia con una competencia entre la cinética de estos dos procesos: la transferencia de carga (i_F) y el transporte de iones (i_T). Esta corriente pico ocurre cuando $i_F = i_T$. Considerando la difusión como principal mecanismo de transporte de los iones, lo anterior indica que los procesos de transporte en el electrolito y/o a través de la película son incapaces de suministrar iones a una tasa mayor que la tasa de oxidación del material [Fig. 8-17]. Entre las explicaciones para el comportamiento en dicha zona, se encuentra la superposición de diferentes estados de oxidación del polímero debido a la naturaleza polidispersa del mismo.

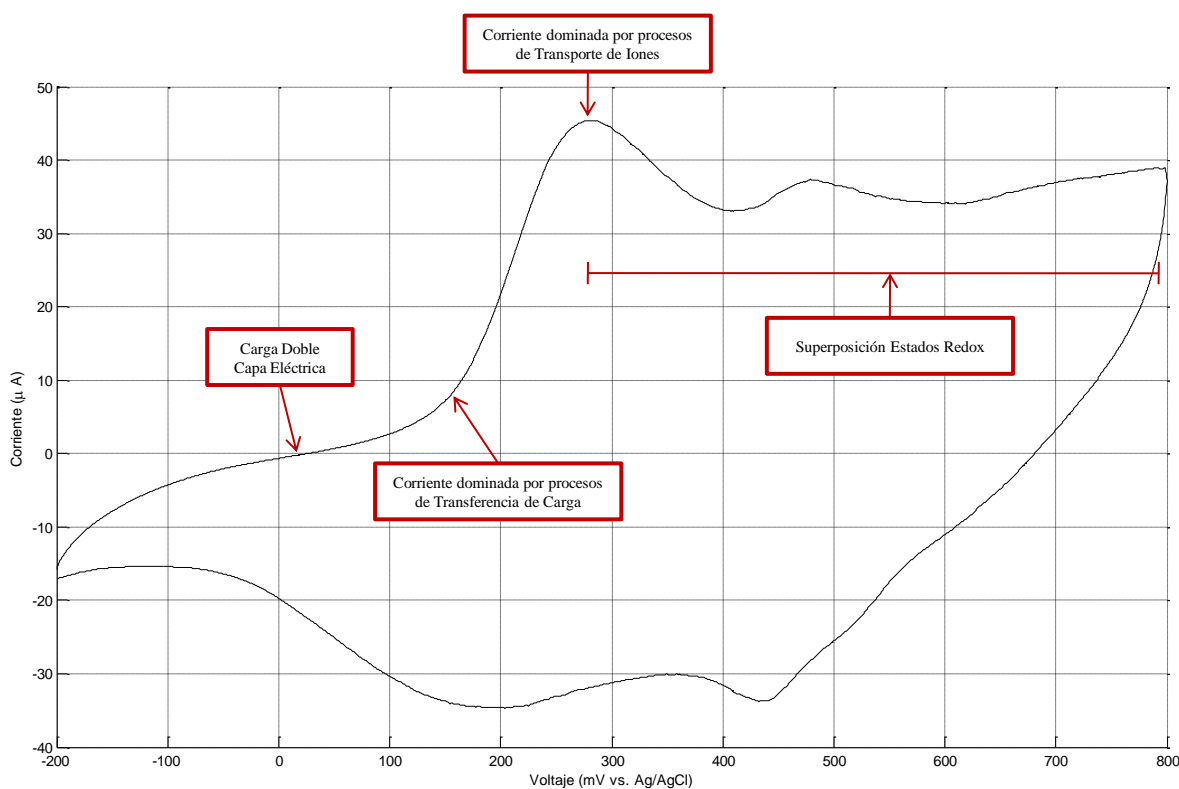


Fig. 8-17 Procesos Voltametría Cíclica

La Fig. 8-18 muestra un voltamograma típico para la Polianilina prístina en un medio ácido. Los parámetros característicos de dicho diagrama involucran las corrientes y los voltajes correspondientes a los picos en la curva. Para el electrodo constituido por el polímero prístino, la respuesta de la corriente frente al barrido positivo del potencial se caracteriza inicialmente por la presencia de un primer pico alrededor de los 270mV (respecto al electrodo Ag/AgCl) precedido de un ascenso pronunciado. Este pico indica la transición del polímero entre el estado de *Leucoemeraldine* a *Emeraldine*, caracterizado por un cambio en el color de la película de un amarillo pálido a un verde esmeralda. Después de este primer pico, se observa que la respuesta de la corriente es aproximadamente constante hasta la inminencia de un segundo pico apreciable alrededor de los 500mV (respecto al electrodo Ag/AgCl). Este pico indica la transición del polímero entre el estado de *Emeraldine* a *Pernigraniline*, caracterizado por un cambio en el color de la película de verde esmeralda a un azul oscuro.

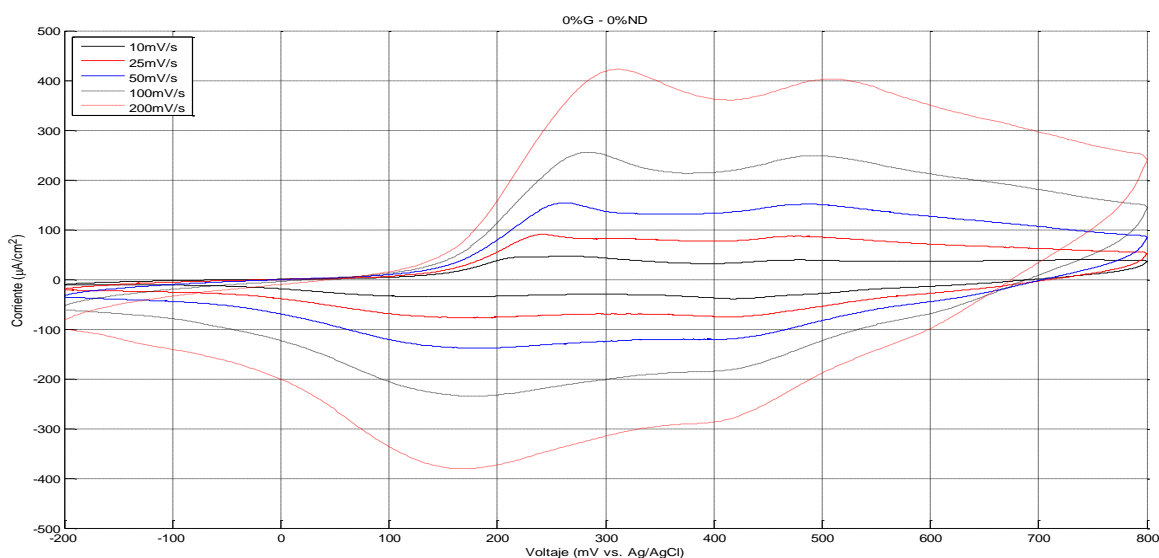


Fig. 8-18 Resultado de Voltametría Cíclica para la Polianilina Prístina

Para determinar si la adición de los nanoaditivos es responsable de la variación de la posición de los picos de voltaje en las muestras, se procede a realizar un análisis de varianza a los datos recopilados. Como conclusión global se tiene el hecho de que la variación inducida por el espesor de la película es mayor que la posible variación inducida por la presencia de los aditivos. Lo cual implica que si se desea detectar esta posible variación se hace necesario controlar de forma precisa el espesor de la película.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado Medio	F _o	Valor P
Muestra	23167.1	8	2895.9	1.490	0.2806
Error	17449.0	9	1938.8		
Total	40616.1	17			

ANOVA Transición Estados *Leucoemeraldine-Emeraldine*

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado Medio	F _o	Valor P
Muestra	5752.4	8	719.0	0.670	0.7070
Error	9633.3	9	1070.4		
Total	15385.6	17			

ANOVA Transición Estados *Emeraldine-Pernigraniline*

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado Medio	F _o	Valor P
Muestra	6396.5	8	799.6	0.950	0.5219
Error	7554.5	9	839.4		
Total	13951.0	17			

ANOVA Transición Estados *Pernigraniline-Emeraldine*

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado Medio	F _o	Valor P
Muestra	12810.5	8	1601.3	0.7000	0.6872
Error	20598.6	9	2288.7		
Total	33409.1	17			

ANOVA Transición Estados *Emeraldine-Leucoemeraldine*

Los picos o máximos en los voltogramas son producto de la competencia de dos procesos principalmente: la transferencia de carga (las reacciones redox) y la difusión de especies hacia las zonas de reacción. En el presente caso, la difusión implica el transporte de iones desde/hacia el electrolito y a través de la película polimérica. El pico ocurrirá cuando la corriente límite (máxima tasa posible de transporte de iones) es instantáneamente igual a la corriente por transferencia de carga (reacciones redox). Para verificar que los picos son producto de la difusión de especies, estos se comparan con la velocidad de barrido, lo cual debería indicar una dependencia lineal frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. A medida que la cinética de las reacciones redox es menor respecto a la velocidad de barrido, la posición de los picos tiende a ubicarse hacia potenciales más positivos. Lo anterior se puede deber al caso de un espesor de película mayor, lo cual dificulta la transferencia de electrones desde y hacia la superficie las posiciones redox por el incremento en la resistencia.

A medida que aumenta la cantidad de nanoaditivo en el material, los picos en los resultados de Voltametría Cíclica tienden a ensancharse y se reduce la caída de corriente entre los picos [Fig. 8-19]. Lo anterior permite suponer dos hipótesis. Primero, la presencia de los aditivos puede ser responsable de un aumento en el índice de polidispersidad del polímero, al ofrecer muchos puntos de nucleación durante la reacción de polimerización. Por ende, se cuenta a nivel global con una distribución de estados de oxidación los cuales se manifiestan como una corriente quasi-constante en los picos correspondientes a las transiciones *Leucoemeraldine* a *Emeraldine* y *Emeraldine* a *Pernigraniline*. Segundo, los aditivos permiten servir de “islas conductoras” para que un mayor número de cadenas tengan la oportunidad de experimentar reacciones redox durante la escala de tiempo del experimento. La conductividad de los polímeros conjugados se encuentra limitada por la transferencia de carga entre cadenas, debido a la falta de una estructura conjugada que sirva de “puente”. En este aspecto, el grafeno resulta más efectivo para dicho caso frente al nanodiamante [Fig. 8-19], debido al hecho de poseer una estructura conjugada similar al polímero así como manifestar una alta conductividad eléctrica.

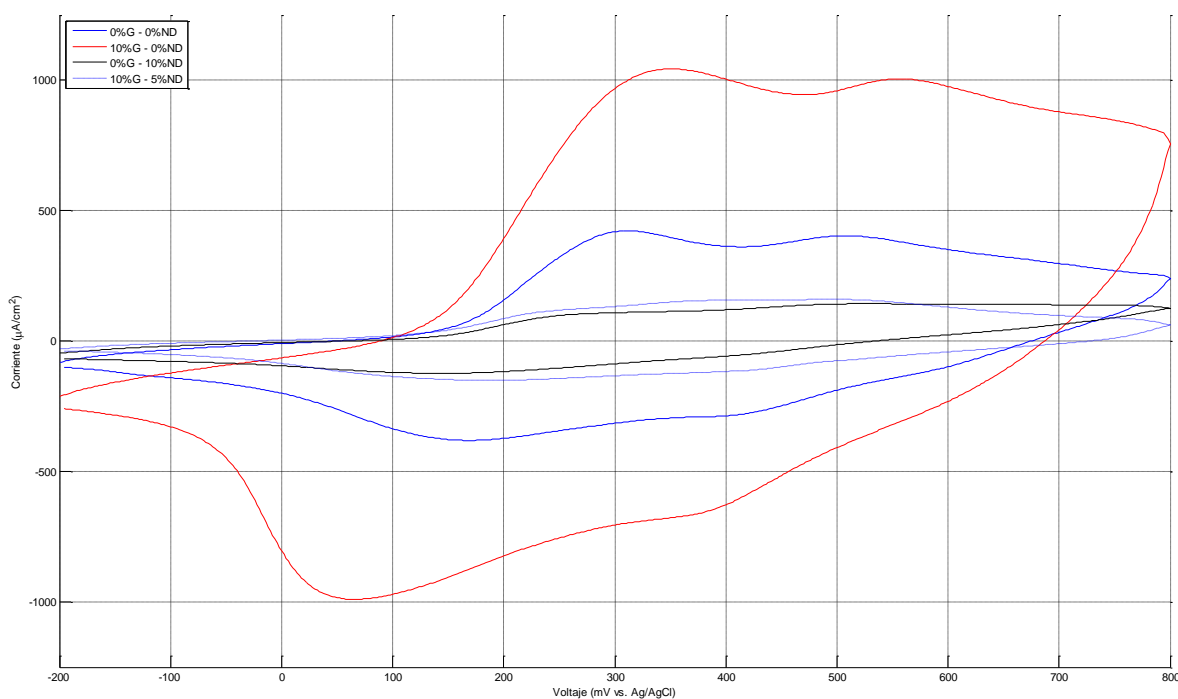


Fig. 8-19 Comparación de los resultados de Voltametría Cíclica (200 mV/s) para diferentes muestras

9. CONCLUSIONES

- La adición de los nanoaditivos durante el proceso de polimerización no afecta la formación del polímero polianilina según se confirma por los resultados de la espectroscopia. Lo resultados indican que para todas las muestras con excepción de los casos 10% G – 10% ND y 20% G – 5% ND la presencia de los aditivos permite la formación del polímero con una estructura predominantemente lineal. Para los casos 10% G – 10% ND y 20% G – 5% ND, los resultados indicarían la presencia de aditivos en exceso.
- La adición de los nanoaditivos permitió una mejora en la estabilidad térmica del material resultante manifestada como un aumento de temperatura del inicio del proceso de descomposición de máximo 13°C respecto al polímero base y un aumento monotonico en la temperatura pico de la reacción de entrecruzamiento del polímero de máximo 88°C
- El método de síntesis propuesto permite la formación de un nanocompuesto PANI/G/ND con una estructura tipo *core-shell*, donde los nanoaditivos sirven como puntos de nucleación para la polimerización del monómero.
- La adición de los nanoaditivos no afecta el comportamiento electroactivo de la Polianilina, permitiendo al polímero experimentar los estados de oxidación *leucoemeraldine*, *emeraldine* y *pernigraniline*.
- El Análisis Estadístico de Experimentos demostró ser una herramienta útil para determinar si la variación inducida por la presencia del nanoaditivo es significativa en comparación con la variabilidad natural de los resultados debido al proceso de síntesis y caracterización.
- Los resultados de Voltametría Cíclica y el Análisis Estadístico de Experimentos confirman la necesidad de controlar el espesor de la película depositada en ITO para lograr una comparación justa entre diferentes muestras.
- La presencia de los aditivos permite aumentar el índice de polidispersidad de los polímeros así como servir de “islas conductoras” para que un mayor número de cadenas tengan la oportunidad de experimentar reacciones redox durante la escala de tiempo del experimento.

10. TRABAJOS FUTUROS

- Determinar los parámetros óptimos del proceso de síntesis planteado (polimerización *in situ*) para los nanocompuestos PANI/G/ND.
- Evaluar el desempeño de un dispositivo para almacenamiento y/o conversión de energía (supercapacitores, celdas de combustible, dispositivos electrocrómicos, entre otros) utilizando como material electroactivo el compuesto PANI/G/ND.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los compuestos PANI/G/ND.

11. REFERENCIAS

- Afzal, A. B., Akhtar, M. J., Nadeem, M., & Hassan, M. (2009). Investigation of structural and electrical properties of polyaniline/gold nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40), 17560-17565.
- Afzal, A. B., Akhtar, M., Nadeem, M., Ahmad, M., Hassan, M., Yasin, T., et al. (2009). Structural and electrical properties of polyaniline/silver nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1), 015411.
- Alves, W. F., Venancio, E. C., Leite, F. L., Kanda, D. H., Malmonge, L. F., Malmonge, J. A., et al. (2010). Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. *ThermochimicaActa*, 502(1), 43-46.
- Bai, H., Xu, Y., Zhao, L., Li, C., & Shi, G. (2009). Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline. *Chem. Commun.*, (13), 1667-1669.
- Bockris, J., O'M., Reddy, A., K., N., & Gamboa-Aldeco, M. (2000). Modern electrochemistry 2A - fundamentals of electrochemistry. *Springer US*, 2A
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4), 1025-1102.
- Chen, L., Sun, L., Luan, F., Liang, Y., Li, Y., & Liu, X. (2010). Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3742-3747.
- Chen, L., Sun, L., Luan, F., Liang, Y., Li, Y., & Liu, X. (2010). Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3742-3747.

- Ćirić-Marjanović, G. (2013). Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. *Synthetic Metals*, 170, 31-56.
- Cochet, M., Maser, W. K., Benito, A. M., Callejas, M. A., Martínez, M. T., Benoit, J., et al. (2001). Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. *Chemical Communications*, (16), 1450-1451.
- Deng, J., He, C., Peng, Y., Wang, J., Long, X., Li, P., et al. (2003). Magnetic and conductive Fe_3O_4 -polyaniline nanoparticles with core-shell structure. *Synthetic Metals*, 139(2), 295-301.
- Ding, X., Han, D., Wang, Z., Xu, X., Niu, L., & Zhang, Q. (2008). Micelle-assisted synthesis of polyaniline/magnetite nanorods by in situ self-assembly process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320(1), 341-345.
- Durmus, Z., Baykal, A., Kavas, H., & Sözeri, H. (2011). Preparation and characterization of polyaniline (PANI)- Mn_3O_4 nanocomposite. *Physica B: Condensed Matter*, 406(5), 1114-1120.
- Elzanowska, H., Miasek, E., & Birss, V. (2008). Electrochemical formation of iron oxide/polyaniline composite films. *Electrochimica Acta*, 53(6), 2706-2715.
- Fukushima, T., Kosaka, A., Yamamoto, Y., Aimiya, T., Notazawa, S., Takigawa, T., et al. (2006). Dramatic effect of dispersed carbon nanotubes on the mechanical and electroconductive properties of polymers derived from ionic liquids. *Small*, 2(4), 554-560.
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183-191.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., & Lifshin, E. (1981). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists, and geologists*. Plenum Publishing Corporation.

- Gomez, H., Ram, M. K., Alvi, F., Stefanakos, E., & Kumar, A. (2010). Novel synthesis, characterization, and corrosion inhibition properties of nanodiamond– polyaniline films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(44), 18797-18804.
- Gómez, H., Ram, M. K., Alvi, F., Villalba, P., Stefanakos, E. L., & Kumar, A. (2011). Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196(8), 4102-4108.
- Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., et al. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters*, 7(11), 3499-3503.
- Gupta, K., Jana, P., & Meikap, A. (2010). Optical and electrical transport properties of polyaniline–silver nanocomposite. *Synthetic Metals*, 160(13), 1566-1573.
- Hatchett, D. W., & Josowicz, M. (2008). Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. *Chemical Reviews*, 108(2), 746-769.
- Hu, Z., Xie, Y., Wang, Y., Mo, L., Yang, Y., & Zhang, Z. (2009). Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2), 990-995.
- Huang, J., Li, X., Xu, J., & Li, H. (2003). Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films. *Carbon*, 41(14), 2731-2736.
- Huang, Y., & Lin, C. (2012). Facile synthesis and morphology control of graphene oxide/polyaniline nanocomposites via in-situ polymerization process. *Polymer*, 53(13), 2574-2582.
- Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. (2006). Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17), 1511-1575.

- Inzelt, G. (2012). *Conducting polymers: A new era in electrochemistry* Springer.
- Jang, J. (2006). Conducting polymer nanomaterials and their applications. *Emissive materials nanomaterials* (pp. 189-260) Springer.
- Jin, S. H., Park, Y., & Yoon, K. H. (2007). Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite. *Composites Science and Technology*, 67(15), 3434-3441.
- Kang, M., Myung, S. J., & Jin, H. (2006). Nylon 610 and carbon nanotube composite by in situ interfacial polymerization. *Polymer*, 47(11), 3961-3966.
- Katoch, A., Burkhart, M., Hwang, T., & Kim, S. S. (2012). Synthesis of polyaniline/TiO₂ hybrid nanoplates via a sol-gel chemical method. *Chemical Engineering Journal*, 192, 262-268.
- Katoch, A., Burkhart, M., Hwang, T., & Kim, S. S. (2012). Synthesis of polyaniline/TiO₂ hybrid nanoplates via a sol-gel chemical method. *Chemical Engineering Journal*, 192, 262-268.
- Khan, A., Aldwayyan, A. S., Alhoshan, M., & Alsalhi, M. (2010). Synthesis by in situ chemical oxidative polymerization and characterization of polyaniline/iron oxide nanoparticle composite. *Polymer International*, 59(12), 1690-1694.
- Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515-6530.
- Kovalenko, I., Bucknall, D. G., & Yushin, G. (2010). Detonation nanodiamond and Onion-Like-Carbon-Embedded polyaniline for supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 20(22), 3979-3986.
- Kumar, M., Singh, K., Dhawan, S. K., Tharanikkarasu, K., Chung, J. S., Kong, B., et al. (2013). Synthesis and characterization of covalently-grafted graphene-polyaniline nanocomposites and its use in a supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 231, 397-405.

- Kumar, N. A., Choi, H., Shin, Y. R., Chang, D. W., Dai, L., & Baek, J. (2012). Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. *ACS Nano*, 6(2), 1715-1723.
- Lai, C., Li, G., Dou, Y., & Gao, X. (2010). Mesoporous polyaniline or polypyrrole/anataseTiO₂ nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(15), 4567-4572.
- Li, J., Xie, H., Li, Y., Liu, J., & Li, Z. (2011). Electrochemical properties of graphene nanosheets/polyaniline nanofibers composites as electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196(24), 10775-10781.
- Li, J., Zhu, L., Wu, Y., Harima, Y., Zhang, A., & Tang, H. (2006). Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization. *Polymer*, 47(21), 7361-7367.
- Li, Y., Peng, H., Li, G., & Chen, K. (2012). Synthesis and electrochemical performance of sandwich-like polyaniline/graphene composite nanosheets. *European Polymer Journal*, 48(8), 1406-1412.
- Liu, F. (2009). One-step synthesis of MnO₂ particles distributed Polyaniline–Poly (styrene-sulfonic acid). *Synthetic Metals*, 159(17), 1896-1899.
- Liu, P. (2008). Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(1), 9-13.
- Long, Y., Li, M., Gu, C., Wan, M., Duvail, J., Liu, Z., et al. (2011). Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Progress in Polymer Science*, 36(10), 1415-1442.
- Lu, X., Mao, H., Chao, D., Zhang, W., & Wei, Y. (2006). Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(8), 2609-2615.

- Lu, X., Zhang, W., Wang, C., Wen, T., & Wei, Y. (2011). One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 36(5), 671-712.
- Ma, P., Siddiqui, N. A., Marom, G., & Kim, J. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1345-1367.
- Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., & Gogotsi, Y. (2012). The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 7(1), 11-23.
- Montgomery, D. C. (2008). *Design and analysis of experiments* John Wiley & Sons.
- Nabid, M. R., Golbabaee, M., Moghaddam, A. B., Dinarvand, R., & Sedghi, R. (2008). Polyaniline/TiO₂ nanocomposite: Enzymatic synthesis and electrochemical properties. *Int J ElectrochemSci*, 3(10), 1117-1126.
- Ni, W., Wang, D., Huang, Z., Zhao, J., & Cui, G. (2010). Fabrication of nanocomposite electrode with MnO₂ nanoparticles distributed in polyaniline for electrochemical capacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 124(2), 1151-1154.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., et al. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., Inagaki, S., Usuki, A., Sugiyama, S., et al. (1988). In Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office (Ed.), *Composite material and process for manufacturing same* U.S. Patent No. 4739007.
- Okada, A., & Usuki, A. (1995). The chemistry of polymer-clay hybrids. *Materials Science and Engineering: C*, 3(2), 109-115.
- Paul, D., & Robeson, L. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204.

- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(12), 1119-1198.
- Pecher, J., & Mecking, S. (2010). Nanoparticles of conjugated polymers. *Chemical Reviews*, 110(10), 6260-6279.
- Pfaendner, R. (2010). Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge? *Polymer Degradation and Stability*, 95(3), 369-373.
- Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1), 5-25.
- Rao, C. R., & Vijayan, M. (2008). Ruthenium (II)-mediated synthesis of conducting polyaniline (PAni): A novel route for PAni-RuO₂ composite. *Synthetic Metals*, 158(12), 516-519.
- Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L., & Chan, S. H. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 837-867.
- Song, G., Han, J., & Guo, R. (2007). Synthesis of polyaniline/NiO nanobelts by a self-assembly process. *Synthetic Metals*, 157(4), 170-175.
- Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galiotis, C. (2010). Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 357-401.
- Steiner, G., & Zimmerer, C. (2013). Polyaniline (PANI). *Polymer solids and polymer Melts-Definitions and physical properties I* (pp. 694-702) Springer.
- Stejskal, J. (2013). Conducting polymer-silver composites. *Chemical Papers*, 67(8), 814-848.

- Sun, Y., Wilson, S. R., & Schuster, D. I. (2001). High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 123(22), 5348-5349.
- Tamburri, E., Guglielmotti, V., Orlanducci, S., Terranova, M. L., Sordi, D., Passeri, D., et al. (2012). Nanodiamond-mediated crystallization in fibers of PANI nanocomposites produced by template-free polymerization: Conductive and thermal properties of the fibrillar networks. *Polymer*,
- Umare, S., Shambharkar, B., & Ningthoujam, R. (2010). Synthesis and characterization of polyaniline-Fe₃O₄ nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. *Synthetic Metals*, 160(17), 1815-1821.
- Vaia, R. A., Ishii, H., & Giannelis, E. P. (1993). Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials*, 5(12), 1694-1696.
- Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A. L., Fisher, F. T., Ruoff, R., & Castano, V. M. (2003). Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization. *Chemistry of Materials*, 15(23), 4470-4475.
- Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. (2008). *Conductive electroactive polymers: Intelligent polymer systems* CRC press.
- Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2009). Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11(6), 1158-1161.
- Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2010). A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors. *Nanoscale*, 2(10), 2164-2170.
- Winey, K. I., & Vaia, R. A. (2007). Polymer nanocomposites. *MRS Bulletin*, 32(04), 314-322.
- Yan, J., Wei, T., Shao, B., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., et al. (2010). Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon*, 48(2), 487-493.

- Yang, S., Ishikawa, Y., Itoh, H., & Feng, Q. (2011). Fabrication and characterization of core/shell structured TiO₂/polyaniline nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356(2), 734-740.
- Yavuz, A. G., & Gök, A. (2007). Preparation of TiO₂/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties. *Synthetic Metals*, 157(4), 235-242.
- Zengin, H., Zhou, W., Jin, J., Czerw, R., Smith, D. W., Echegoyen, L., et al. (2002). Carbon nanotube doped polyaniline. *Advanced Materials*, 14(20), 1480-1483.
- Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X., & Wu, J. (2010). Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*, 22(4), 1392-1401.